Untersuchungen über die Bedeutung der polarographischen Reduktionspotentiale.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

von

Helmut von Freyhold

aus Düsseldorf.

1939

Druck: J. Borowsky, Köln, Aachenerstraße 26. Fernruf 51990.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Berichterstatter :

Professor Dr. M. von Stackelberg

Professor Dr.phil., Dr.ing.e.h.P.Pfeiffer

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
Einleitung		5
Apparatur		11
Kapitel I.	Kupferreduktionspotentiale in ammoniakalischer Lösung	14
	a) Cupri-Cupro-Welle	14
	b) Cuprowelle	17
Kapitel II.	Kupferreduktionspotentiale in chloridhaltiger Lösung	21
	a) Cuprowelle	22
	b) KCl-Welle	24
	c) Cupri-Cuprowelle	26
Kapitel III.	Normalpotentiale	31
Kapitel IV.	Komplexverbindungen	39
Kapitel V .	Organische Redoxpotentiale	44
	a) Farbstoffe	5o
	b) Änderung der Redoxpotentiale mit pH.	53
	c) Das System Fumar/ Bernsteinsäure	56
Zusammenfassung		58

-o-o-o-

Die vorliegende Arbeit wurde in der Physikalisch-Chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. von Stackelberg, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, spreche ich für die Förderung, die er ihr angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank aus.

Einleitung.

Die ersten Oxydations-Reduktionsketten wurden von BANCROFT (um 1880) konstruiert und gemessen. Er stellte jedoch lediglich fest, daß bei solchen Ketten der Sitz der E.M.K. an der Berührungsstelle von Elektrode und Lösung zu suchen ist. W. OSTWALD erkannte die grundsätzliche Bedeutung solcher Ketten zur Messung der chemischen Affinität von Oxydations- und -Reduktionsvorgängen. Als NEUMANN dazu überging, die Potentiale auf eine Vergleichselektrode zu beziehen, zeigte es sich, daß man eine Reihe von Oxydations- und Reduktionsmitteln erhielt, in der jede Substanz für die folgende ein Oxydationsmittel, für die vorhergehende jedoch ein Reduktionsmittel ist. Allen diesen Forschern war es jedoch noch entgangen, daß der Einfluß der Konzentration für die Bestimmung der Potentiale eine wesentliche Rolle spielt. Lediglich LE BLANC wies darauf hin, daß man viel besser definierte Potentiale erhält, wenn man Oxydations- und -Reduktionsmittel miteinander in bestimmtem Verhältnis miteinander mischt. Er erkannte auch gleichzeitig, daß ein absolut reines Oxydationsmittel das Potential $+\infty$ haben müßte, ein ebenso reines Reduktionsmittel dagegen das Potential $-\infty$. Daraus zog er den Schluß, daß reine Oxydations- und -Reduktionsmittel nicht existieren, sondern immer Spuren der anderen Stufe enthalten, die die Potentialbildung stark beeinflussen. Die quantitative Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration untersuchte R. PETERS auf Anregung W. OSTWALDs. Er stellte als erster die für Oxydations-Reduktionsketten fundamentale Gleichung:

$$E = A + 0{,}058 \lg \mathrm{Cox}/\mathrm{Cred}$$

auf und bewies ihre Gültigkeit besonders durch Untersuchungen an Ferri-Ferrosalzlösungen. Weiter versuchte PETERS auch als Erster, die Messungen von Redoxpotentialen zu benutzen, um die Konstitution von Komplexverbindungen in Lösung festzustellen.

OSTWALD teilte die potentialbestimmenden Vorgänge in drei Gruppen ein:

1) Neubildung von Ionen aus unelektrischen Atomen oder Molekeln : $Cu - \ominus = Cu^{+}$
2) Veränderung der Ladungszahl von Ionen: $Fe^{++} - \ominus = Fe^{+++}$
3) Neubildung von Ionen durch Zerfall zusammengesetzter: $2MnO_4^{-} = 2Mn^{++} + 3O^{--} + 5/2\ O_2$

FREDENWALD endlich unterschied zwischen reversiblen und nichtreversiblen Redoxsystemen und stellte neben OSTWALD eine Theorie auf, über die Potentialbildung an den Elektroden bei Redoxsystemen.

Alle bisherigen Untersuchungen wurden so gemacht, daß das Potential eines definierten Gemisches der beiden Oxydationsstufen mit einer indifferenten Elektrode gegen eine Vergleichselektrode mittels der Poggendorff'schen Kompensationsmethode gemessen wurde.

Die Anwendung der polarographischen Methode zur Messung von Redoxpotentialen hatte schon HEYROVSKY vorgeschlagen und die Möglichkeit hierzu theoretisch abgeleitet. Als die vorliegende Arbeit begonnen wurde, lagen jedoch noch keine experimentellen Untersuchungen über eine derartige Anwendung der polarographischen Methode vor. Allerdings erschien dann im Verlaufe unserer Arbeiten bereits eine Veröffentlichung von BAUMBERGER und MÜLLER,[1] die ebenfalls dieses Problem aufgegriffen hatten. Die genannten Autoren beschränkten ihre Versuche jedoch auf das System Chinon/Chinhydron/Hydrochinon und einige Indikatorfarbstoffe, wobei sie Resultate erzielten, die mit den in der Literatur angegebenen, nach der bisher üblichen Kompensationsmethode gefundenen Werten gut übereinstimmen.- Weiter wurden an organischen Redoxsystemen die polarographische Reduktion der Fumar- und -Maleinsäure von VOPIKKA[2] und HERASIMENKO[3] untersucht, wobei jedoch über das Verhalten der Substanzen bei der Reduktion nicht

1) Baumberger u. Müller, Farad.Soc. (71) 1937.
2) E. Vopicka, Coll.Czech. (8) 1936.
3) P.Herasymenko, Coll.Czech. (9) 1937.

zutreffende Annahmen gemacht wurden, die dann zu theoretischen Überlegungen führten, die mit den experimentellen Ergebnissen nicht in Einklang zu bringen sind. Dieses System wurde daher von uns nochmals untersucht und ergänzt.

Zur Untersuchung anorganischer Redoxsysteme wurden nur wenige geeignete Metalle gefunden. Dagegen fanden sich einige sehr gut geeignete anorganische Komplexverbindungen, namentlich von Kupfer mit Ammoniak, die von uns genauer untersucht wurden. Im Anschluß hieran wurden weitere anorganische Komplexverbindungen, die keine Redoxsysteme bilden, auf ihre Zusammensetzung und Beständigkeit untersucht. Ähnliche Untersuchungen wurden auch schon früher an Zink mit Ammoniak z.B. gemacht. Jedoch benutzten damals die Autoren zur Auswertung der Polarogramme immer die "Tangentenpotentiale", während wir unseren Messungen ausschließlich das sogenannte "Halbwellenpotential" zu grunde legten.

Um die Zusammensetzung der Komplexe und ihre Zerfallskonstanten bestimmen zu können, war nun eine möglichst genaue Kenntnis der polarographischen Abscheidungspotentiale notwendig. Der Zusammenhang zwischen dem Abscheidungspotential E 1/2 und dem metallischen Normalpotential E_{om} ist nach KIESELBACH[1] gegeben durch die Formel:
$E1/2 = E_{om} - 0{,}058 \lg f$, worin f der Aktivitätskoeffizient des Metalls im sehr verdünnten Amalgam ist. Doch erhielt KIESELBACH keine befriedigende Übereinstimmung zwischen den hiernach aus E_o berechneten und den von ihm beobachteten Abscheidungspotentialen. Durch eine eingehende Untersuchung über die Ursache dieser Differenzen stellten wir fest, daß der Hauptgrund für die Abweichung darin lag, daß KIESELBACH als Zusatzelektrolyt vorwiegend Chloride verwandte, die mit den meisten Metallen Komplexe zu bilden vermögen, die die Potentiale naturgemäß verschieben.

Bei der polarographischen Reduktion spielen sich an der Tropfkathode folgende Vorgänge ab: Legt man ei-

---

1) L.Kieselbach, Dissertation Bonn 1938.

ne stetig steigende negative Spannung an den Tropfen, so wird zunächst kein , oder nur ein sehr schwacher Strom fließen, bis die Abscheidungsspannung eines in der Lösung befindlichen Ions erreicht ist. Nunmehr werden die in unmittelbarer Nähe sich befindenden Ionen entladen, wodurch die Stromstärke ansteigt. Die entladenen Ionen werden durch frische, die aus der Lösung herandiffundieren , ersetzt. Die Stromstärke kann nun nicht bis ins Unendliche ansteigen, sie wird vielmehr begrenzt durch die Menge der Ionen, die aus der Lösung an den Tropfen herandiffundieren können. Diese Menge ist der Konzentration der Lösung proportional. Um den Tropfen bildet sich eine Diffusionsschicht aus. Ist die Spannung soweit gestiegen, daß an der Elektrodenoberfläche die Konzentration der Ionen gleich Null geworden ist, so kann die Stromstärke nicht mehr weiter steigen, wir erhalten den sogenannten Sättigungsstrom. Die entladenen Ionen gehen für den Fall, daß sie sofort zur niedrigsten Stufe, das heißt zum Metall reduziert werden, unter Amalgambildung in das Quecksilber der Tropfelektrode. - Handelt es sich jedoch um ein mehrwertiges Ion , das zunächst zu einer niedrigeren Stufe reduziert wird, so tritt folgendes ein: Zunächst wandern die höherwertigen Ionen an den Tropfen. Sie werden dort bei der erreichten Reduktionsspannung zur niedrigeren Stufe reduziert und diffundieren als solche wieder in die Lösung zurück. Da nun beim Sättigungsstrom alle höherwertigen Ionen zu niederigerwertigen reduziert werden, beim Grundstrom jedoch noch gar keine, so ist es leicht einzusehen, daß auf halber Höhe der Welle gerade die Hälfte reduziert wird. Daher wird auch das Verhältnis der herandiffundierenden oxydierten Ionen zu den abdiffundierenden reduzierten (entsprechend der halben Konzentration der ursprünglichen Lösung) gleich 1 : 1 werden. Das in diesem Punkt gemessene Potential muß also gleich dem Redoxpotential für $\frac{Ox.}{Red.} = 1 : 1$, d.h. gleich dem Normalpotential des Redoxsystems sein.

Aber auch den Reduktionsvorgang für Ionen, der direkt zum Metall führt, können wir unter den Begriff der Redoxpotentiale einreihen. Denn hier spielt sich

der Vorgang so ab, wie in dem Abschnitt über Normalpotentiale näher erläutert wird, daß die entladenen Ionen, also die Metallatome, im Quecksilber als Amalgam gelöst sind und dort an der Tropfenoberfläche wieder eine Konzentration erzeugen, die im Halbwellenpunkt gleich der ist, die die noch nicht entladenen Ionen in der Diffusionsschicht verursachen. Wir haben hier also ein Redoxpotential des Systems:

$$Me_{Amal.} \; / \; Me^{\cdot}$$

vor uns. Von diesen Potentialen kann man leicht zu den Normalpotentialen kommen, denn sie entsprechen denen von Amalgamketten, die Amalgam und Lösung in gleicher Konzentration enthalten. Derartige Messungen von Amalgamketten entnahmen wir, um Vergleichsmöglichkeiten zu haben, den "Messungen elektromotorischer Kräfte". [1]

Die Meßfehler der polarographischen Bestimmungen betrugen im allgemeinen 5-10 mV. Die Schwierigkeit liegt in der genauen Feststellung der Kurvenmitte, da Grund- und Sättigungsstrom häufig nicht dem Idealfall, in dem sie beide horizontal verlaufen würden, entsprechen, sondern ebenfalls eine mehr oder weniger starke Neigung annehmen. Ein indirektes Kriterium für die richtige Wahl der Höhe von Grund- und -Sättigungsstrom bietet folgende Formel:

$$E = E_0 + 0{,}058 \lg i/i_s \qquad (1)$$

worin

i = jeweilige Stromstärke eines beliebigen Punktes der Kurve,

i_s = Sättigungsstromstärke ist.

Dies ist die Formel einer Geraden und man muß eine solche bekommen, wenn man die Werte für E und i aus den Kurven einsetzt und graphisch darstellt, falls die beiden Grenzen richtig gewählt sind. So lassen sich also durch Versuche die richtigen Grenzen feststellen. Wir benutzten diese Formel jedoch nur ausnahmsweise zur Kontrolle.

Eine Voraussetzung für das Gelingen der polarographischen Messungen ist, daß die Reaktion schnell

---

1) Abh.d.deutschen Bunsen-Ges. II B.

genug, d.h. während der Lebensdauer eines Tropfens abläuft. Der Mißerfolg bei dem Versuch, die Redoxpotentiale von Zinn zu messen, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Reaktion nicht glatt verläuft, sondern es treten Komplikationen auf durch die Alterung der Lösung, wobei Produkte entstehen, die sich nicht schnell genug zurückverwandeln lassen, um an der Tropfelektrode eine Reduktion erfahren zu können. FORBES[1], der dieses System an ruhenden Elektroden untersuchte, erzielte erst nach ca.16 Std. konstante Potentiale, was auf eine sehr langsame Reaktion hindeutet.

Eine weitere Voraussetzung für das Gelingen der polarographischen Aufnahmen ist, daß die Ionen oder Molekeln, die zur Entladung gelangen sollen in genügender Menge an den Tropfen herandiffundieren können. Da die Diffusionsgeschwindigkeit vom Molekulargewicht abhängig ist, ist leicht einzusehen, daß zu große Moleküle nicht in genügender Menge an den Tropfen gelangen, um einen registrierbaren Strom liefern zu können. So gelang es z.B. nicht, vom Hämoglobin eine Reduktionskurve zu erhalten[2]. Ebenso sind die Kurven von solchen Farbstoffen, die sich nur kolloidal oder semikolloidal lösen und nur zu einem kleinen Teil echte Lösungen bilden, nur bei sehr hohen Galvanometerempfindlichkeiten zu erhalten.

Es ist noch zu erwähnen, daß die polarographischen Messungen, im Gegensatz zu Messungen an ruhenden Elektroden, nur in Gegenwart eines "Zusatzelektrolyten" gelingen. Daher ist bei Berechnungen der Potentiale streng genommen die "Aktivität" an Stelle der Konzentration zu setzen.

---

1) G.S.Forbes, Journ.of Am.Soc. (46) 1924.

2) Heyrovsky gibt allerdings für die polarographische Reduktion des Hämoglobins ein Potential an, es war uns jedoch nicht möglich, überhaupt eine Welle zu erhalten.

Beschreibung der Apparatur.

Zu unseren Messungen wurde ein Polarograph der Firma Geissler, Bonn, benutzt. Eine nähere Beschreibung erübrigt sich, da hierüber bereits mehrere Veröffentlichungen vorliegen. Als Tropfkapillaren wurden sowohl einfache Thermometerkapillaren, wie auch geeichte Kapillaren, letztere in Verbindung mit der "Krupp'schen Tropfelektrode" [1], benutzt. Die genannte Konstruktion erlaubt ein müheloses Einstellen der Tropfgeschwindigkeit und ein ungestörtes Arbeiten, da hier das Quecksilber nur mit Glas und nicht mehr wie bisher, mit Gummi in Berührung kommt. Ein Verschmutzen des Quecksilbers durch Schwefel und dadurch bedingtes Verstopfen der Kapillare ist daher ausgeschlossen.

Da wir unsere Messungen häufig unter Ausschluß von Sauerstoff oder in Wasserstoffatmosphäre ausführen mußten, und außerdem zur Kontrolle der Redoxpotentiale der Lösungen nach der Kompensationsmethode (durch Zugabe gleicher Mengen der reduzierten Stoffe) messen wollten, wurde eine Apparatur, die diese Arbeiten in einem Arbeitsgang gestattete, entwickelt.

Das Elektrolysiergefäß E (s.Abb.1), in welches 2 cm über dem Boden ein Tondiaphragma eingeschmolzem ist, taucht direkt in die als Vergleichselektrode dienende n-Kalomelelektrode ein. Diese Anordnung bot gegenüber den sonst üblichen Elektrolythebern den Vorteil der einfacheren Handhabung und eines verhältnismäßig geringen Widerstandes.

Da die im Polarogramm abgelesene Spannung vom Widerstande R des gesamten Stromkreises und der angelegten Spannung e nach der Formel:

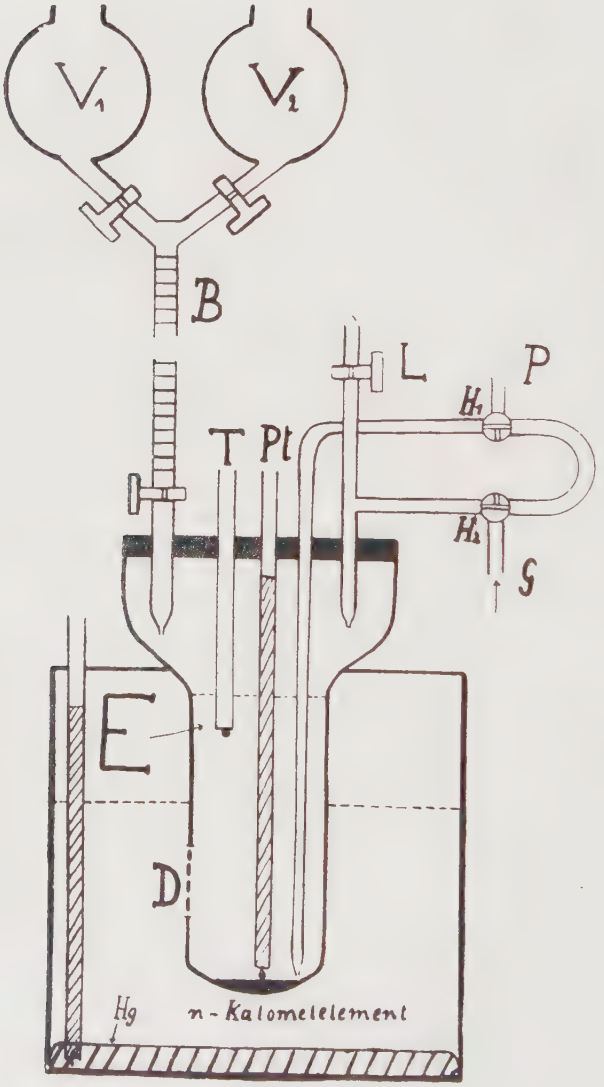
$$E = e - i R \qquad (2)$$

abhängig ist, war es wichtig, diesen Widerstand zu bestimmen. Dieser setzt sich wie folgt zusammen:

R von Diaphragma und Elektrolyt:	340 Ohm
R der Kapillare	10 Ohm
R des Galvanometers	244 Ohm
R_{gesamt}	594 Ohm.

1) E.Krath, Dissertation Bonn 1939.

Abb. 1



Für iR ergibt sich also bei einer Durchschnittsstromstärke von o,66 . 10^{-5} Amp. (für einwertige Ionen in der Konzentration o,oo1 m) 4 . $1o^{-3}$ = o,oo4V. Diese kleine Korrektur ist bei unseren Messungen, die im allgemeinen Ungenauigkeiten von ca. 1o mV. zeigen, zu vernachlässigen.

An die Bürette B waren 2 Kugelgefäße V_1 und V_2 angeschlossen, aus denen während des Arbeitsganges beliebige Mengen Lösung zugegeben werden konnten. Durch entsprechende Stellung der Dreiweghähne H_1 und H_2 konnte einmal ein Gasstrom von G durch die Lösung geschickt werden, oder es ließ sich zum Analysieren eine Probe der Lösung an der Öffnung P ohne mit Luft in Berührung zu kommen, in eine vorher mit Gas gefüllte Pipette drücken. T ist die Tropfelektrode, Pt eine kugelförmige Platinelektrode, die durch einfaches Eintauchen in das Bodenquecksilber gleichzeitig den Kontakt für eine Quecksilberelektrode bildet. Während das Gas durchgeleitet wurde, blieb der Hahn L geöffnet. Wurde dieser sowie die Hähne H_1 und H_2 geschlossen, konnte die Lösung während mehrerer Tage unter dem Druck des betreffenden Gases gehalten werden.

Das Potential der Normalkalomelelektrode wurde von Zeit zu Zeit durch Vergleich mit einer n/1O-Kalomelelektrode kontrolliert. Die Schwankungen betrugen maximal 2 - 3 mV.

Zur Messung der pH-Werte diente ein Hiltnerzwillingsröhrenvoltmeter, das eine für pH-Messungen direkt geeichte Skala hatte, und zwar unter Benutzung einer Chinhydron- oder -Wasserstoffelektrode.

Kapitel I.

Messung von Kupferredoxpotenialen in ammoniakalischer Lösung in Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration.

Zu Beginn unserer Untersuchungen wurde dieses System gewählt, weil es durch die Arbeiten von J. BJERRUM[1] über Cupri- und Cuprocaminkomplexe besonders einfache Vergleichsmöglichkeiten bot, da der Autor bei seinen Messungen NH_4NO_3 als Zusatzelektrolyt verwandte, sodaß seine Werte unmittelbar mit unseren Messungen vergleichbar sind. Da die einwertige Stufe des Kupfers durch Komplexbildung mit NH_3 besonders stark stabilisiert wird, erfolgt beim Polarographieren die Reduktion zunächst bis zu dieser Stufe und erst später zu Cu. Das Polarogramm zeigt daher zwei Wellen (während komplexfreie Cu-Lösungen nur eine Welle zeigen), von denen die erste dem Redoxpotential CuII/CuI entspricht. Für die beiden Wellen gab HOHN[2] eine falsche Deutung.

Um die Zusammensetzung der Komplexe zu bestimmen, hat BJERRUM die Redoxpotentiale in verschiedenen Ammoniakkonzentrationen gemessen, und zwar statisch, sowohl an Pt- wie auch an -Hg-Elektroden. Durch teilweise Reduktion der ammoniakalischen Lösung eines Cu II-Salzes in Stickstoffatmosphäre und nachherige analytische Bestimmung der jeweiligen CuII, CuI und Ammoniakkonzentrationen gelangte er zu gut übereinstimmenden Resultaten, die er durch Messung der NH_3-Tension und Untersuchung der Absorptionsspektren stützen konnte.

Für uns handelte es sich darum, zu prüfen, ob die Messung der polarographischen Halbwellenpotentiale zu denselben Ergebnissen führte.

Wir gingen bei unsern Untersuchungen folgendermaßen vor: Zunächst wurde von der unveränderten Cu II-Lösung ein Polarogramm aufgenommen, sodann nach Anga-

---

1) N.Bjerrum, Math.-Fys.Meddelelser 11 u.12, 1932-34.
2) H.Hohn, Chemische Analysen m.d.Polarographen, S.60.

ben BJERRUMs mit elektrolytisch hergestelltem 1 m -Cu-Amalgam in Stickstoffatmosphäre reduziert und das im Verlauf eines Tages sich einstellende Potential gemessen. Eine Differenz zwischen Messungen an Pt- und -Hg-Elektroden konnte von uns ebenso wie von BJERRUM nicht festgestellt werden.

Nach einer von BJERRUM aufgestellten Formel lassen sich die gemessenen Potentiale im voraus berechnen. Ebenso läßt sich aus den gemessenen Werten das Normalpotential bestimmen.

Entsprechend der Reaktion :

$$Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot} + \ominus = Cu(NH_3)_2^{\cdot} + 2\ NH_3$$

ist die Beziehung gegeben:

$$E_0 = E - 0{,}058\ \lg\ p \qquad (3)$$

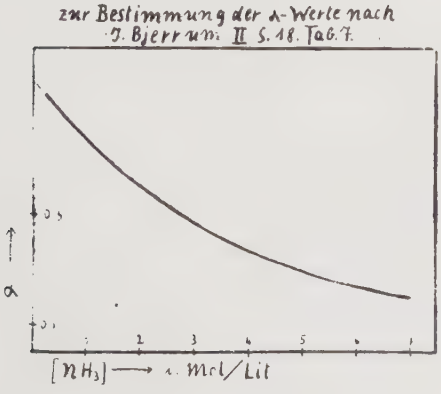
Hierin ist:

$$p = \left[Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}\right] / \left[Cu(NH_3)_2^{\cdot}\right] \left[NH_3\right]^2$$

$\left[Cu(NH_3)_2^{\cdot}\right]$ = Gesamt Cu I-Konzentration , da bei den benutzten NH_3-Konzentrationen alles Cu I nur als Diamin vorliegt. Dagegen bildet das Cu II teilweise $Cu(NH_3)_5^{\cdot\cdot}$, also ist

$\left[Cu(NH_2)_4^{\cdot\cdot}\right]$ = Gesamt Cu II . α , wo α den Bruchteil des Cu II darstellt, der als Tetraminkomplex vorhanden ist.

α ist von BJERRUM mittels der aus optisch-tensiometrischen Messungen bekannten Komplexitätskonstanten berechnet worden. Die Werte gibt die Kurve der Abb.2 wieder



Diese Kurve würde für $[NH_3] = 0$ auf 0 abfallen, aber schon bei $[NH_3] = 10^{-2}$ hat die Tetraminkonzentration ihren maximalen Wert.
$[NH_3]$ ist die Konzentration an freiem Ammoniak, die praktisch gleich der Gesamtkonzentration des NH_3 gesetzt werden kann, da bei den geringen Cu-Konzentrationen verschwindend wenig NH_3 in den Komplexen gebunden ist und die $NH_4\oplus H$-Konzentration durch zugesetzte NH_4'-Salze ganz zurückgedrängt ist.
E ist das gegen eine n-Kalomelelektrode gemessene Potential.

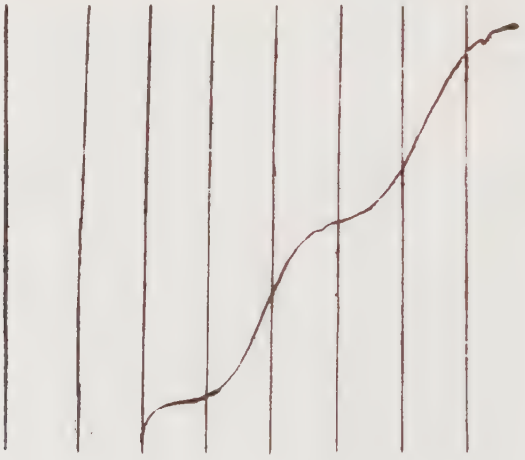
Aus Gleichung (3) ergibt sich daher:

$$E_0 = E - 0{,}058 \lg [CuII] \alpha / [CuI] \cdot [NH_3]^2 \quad (4)$$

Falls E als polarographisches Halbwellenpotential E½ bestimmt wird, ist $[CuII] = [CuI]$, daher:

$$E_0 = E\tfrac{1}{2} - 0{,}058 \lg \alpha / [NH_3]^2 \quad (5)$$

Zunächst wurde die Lösung von 0,01 m CuII in 4m Ammoniak untersucht. Sie ergab das Polarogramm der Abb.3.



Aus der Kurve ergibt sich das polarographische Redoxpotential E½ zu -385 mV. Hieraus ergibt sich nach Gleichung (5) $E_0 = -291$ mV.

Die Lösung wurde nun mit o,1m Cu-Amalgam etwa zur Hälfte reduziert und das Potential an der ruhenden Elektrode zu -378 mV. bestimmt.

Nunmehr wurde die Lösung nach der folgenden Methode analysiert: Eine Probe der Lösung wurde aus dem Hahn P der Apparatur in eine mit Stickstoff gefüllte Pipette gedrückt und in eine Kaliumjodidlösung gegeben. Das ausgefallene Jod wurde mit Thiosulfat titriert. Da nur Cu II mit KJ reagiert, konnte dieses so bestimmt werden., Eine zweite Probe der Lösung wurde nun vor dem Titrieren durch einen Luftstrom oxydiert und auf diese Weise das Gesamt Cu bestimmt.

Die auf diese Art durchgeführte Analyse ergab folgende Konzentrationen:

$$[Cu\ II] = o,oo6o\ m$$
$$[Cu\ I] = o,oo71\ m$$

Hieraus ergibt sich nach Gleichung (4): $E_o = -279$ mV.

Eine Zusammenstellung des nach diesen Daten berechneten Redoxwertes, sowie der polarographischen Messung, im Vergleich zu dem nach BJERRUM berechneten, zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle I.

Methode:	E	E½	E_o
Polarographisch :		$-385_{gef.}$	$-291_{ber.}$
Ruhepotential :	$-378_{gef.}$		$-279_{ber.}$
Ruhepotential :	$-38o_{ber.}$		$-285_{n.Bj.}$

Weitere Messungen wurden an o,1, 1, 1,2 und 2 Mol NH_3 enthaltenden Cu-Lösungen gemacht und in gleicher Weise ausgewertet. Die Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei allen Messungen wurde die Gesamtkonzentration der Ionen durch entsprechenden Zusatz von NH_4NO_3-Lösung konstant gehalten.

Tabelle 2.

$[NH_3]$	E½	E_o ber.a.E½	E_o n.Bj.
4	-385	-291	-285
2	-330	-282	-285
1,2	-306	-302	-285
1	-294	-285	-285
0,1	-180	-290	-285

Die Cuprowelle in ammoniakalischer Lösung.

Die Cuprowelle soll, obwohl diese Untersuchung in den Abschnitt IV, "Komplexe" gehört, des Zusammenhanges wegen bereits an dieser Stelle besprochen werden.

In den von uns untersuchten Ammoniakkonzentrationen von 0,1-4m liegt nach BJERRUM der Komplex $Cu(NH_3)_2^{\cdot}$ vor. Es gilt also die Massenwirkungsgleichung :

$$\frac{[Cu^{\cdot}]\ [NH_3]^2}{[Cu(NH_3)2]^{\cdot}} = K$$

Das Halbwellenpotential ergibt sich also nach Gleichung 14 Seite 58 :

$$E_{x½} = E_{0½} - 0{,}058 \lg [NH_3]^2 + 0{,}058 \lg K$$

$$(6) \qquad = E_{0½} - 0{,}116 \lg [NH_3] + 0{,}058 \lg K$$

Die Konstante K ist von BJERRUM bestimmt worden zu $K = 10^{-11,11}$. Ferner ist $E_{0½} = +111$ mV, wie weiter unten ausgeführt wird. Mit diesen Konstanten wurde der Wert für $E_{x½}$ berechnet. Die Ergebnisse zeigt Tab.3.

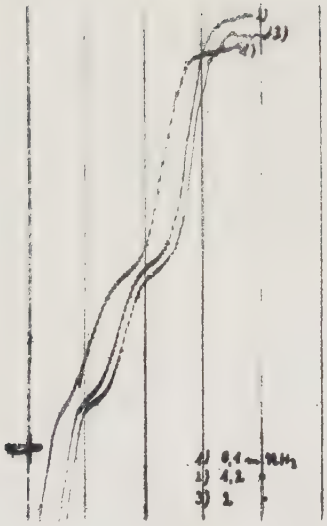


Abb. 4 zeigt einige der bei unseren polarographischen Messungen erhaltenen Kurven.

Tabelle 3 .

NH_3	$E_{gef.}$	$E_{ber.}$
o,1	-43o	-43o
1	-535	-535
1,2	-555	-545
2	-565	-57o
4	-625	-6o5

Zum Abschluß sollen nochmals die gesamten Ergebnisse in einer graphischen Darstellung zusammengefaßt werden.

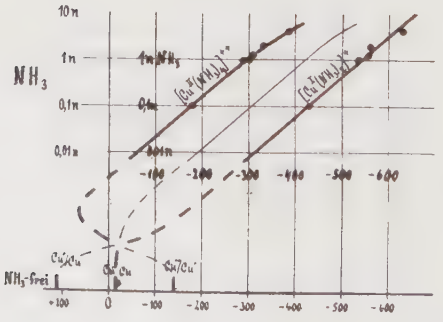
Die Halbwellenpotentiale sind auf der Abszisse, die NH_3-Konzentrationen auf der Ordinate angegeben. Für die Ordinate ist ein logarithmischer Maßstab gewählt; außerhalb dieses Maßstabes sind unten die Halbwellenpotentiale für NH_3-freie Lösungen aufgetragen. Diese sind den Arbeiten BJERRUM's entnommen und nach den in Kap. "Normalpotentiale" gemachten Angaben auf Halbwellenpotentiale umgerechnet :

	Cu''/Cu'	Cu''/Cu	Cu'/Cu
Norm.Pot. n. Bj. :	-o,142	+o,o47	+o,236
Umrechnungsglied :	-o,ooo	-o,o62	-o,125
Halbw.-Potential :	-o,142	-o,o15	+o,111

Die ausgezogenen Kurven beruhen auf den BJERRUM'schen Angaben. Die Punkte sind die von uns polarographisch gefundenen Halbwellenpotentiale. Es ist daraus zu ersehen, daß die polarographische Methode die Redoxpotentiale richtig zu bestimmen gestattet, wobei die Fehlergrenze allerdings etwa ± lo mV. beträgt.

Abb. 5

Kupferreduktionspotentiale in Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration.



Kapitel II.

Über die polarographische Abscheidung von Kupfer in chloridhaltiger Lösung.

Sowohl Cupri- wie auch Cuproionen bilden mit Chlorionen Komplexe. Das Cuproion bildet nach N. SHABO[1] in nicht zu verdünnten Cl'-Lösungen Komplexe von der Formel $CuCl_3''$. Die Zusammensetzung der CuII-Komplexe ist nicht genau bekannt.

Da der CuI-Komplex auch hier, wie beim NH_3, sehr viel stabiler ist als der CuII-Komplex, erhält man wiederum 2 Wellen.

Bei der polarographischen Untersuchung des Redoxsystems $Cu^{\circ\circ}/Cu^{\circ}$ in chloridhaltigen Lösungen treten jedoch Störungen auf. Denn die Cupriionen reagieren mit dem Quecksilber der Tropfelektrode, unter Bildung von Mercuro- und -Cuproionen, die Mercuroionen bilden mit dem Chlorid Kalomel und fallen aus, sodaß an der Tropfenoberfläche alles Kupfer rein chemisch zu Cupro reduziert wird.

Am klarsten liegen die Verhältnisse bei der Welle für die Reduktion des Cu I, d.h. bei dem zweiten Anstieg im Polarogramm.

Durch Potentialmessungen an Kupferelektroden in elektrolytisch dargestellten komplexen Cuprohalogenidlösungen wurde von N. SHABO festgestellt, daß sich in über etwa 0,5 molaren Chloridlösungen das Anion $CuCl_3''$ bildet.

N. SHABO ging bei seinen Untersuchungen wie folgt vor:

In einer luftdicht verschlossenen Apparatur wurde Kupfer anodisch aufgelöst, und zwar in NaCl, KCl, HCl und $CaCl_2$-Lösungen. Die Arbeiten wurden in Wasserstoffatmosphäre ausgeführt. Während des Versuches wurden die Lösungen mehrmals durch Entnahme kleiner Proben analysiert. Es stellte sich heraus, daß das Kupfer sich in 1-6 molaren Chloridlösungen glatt in einwertiger Form

1) N. Shabo, Z.f.Phys.Chemie, 166 (1933).

als komplexes Anion anodisch auflöst.

Das Potential einer eintauchenden Cu-Elektrode wird nun sowohl durch die Kupfer- wie auch durch die Chlorionenkonzentration bestimmt. Aus den Meßresultaten ergibt sich eindeutig die Formel $CuCl_3''$, denn für den Ausdruck $\frac{[Cu^{\cdot}]\ [Cl']^3}{[CuCl''_3]} = K'$ ergibt sich der annähernd konstante Wert $K' = 6 \cdot 10^{-7}$. Um die genaue Massenwirkungskonstante K zu erhalten, sind die Aktivitäten statt der Konzentrationen einzusetzen. $[Cu^{\cdot}]$ gibt bereits die Aktivität an, da die Messung durch eine Potentialbestimmung erfolgte. Für Cl' ist der Aktivitätskoeffizient bekannt. Es bleibt also der Aktivitätskoeffizient des Komplexes $CuCl_3''$ zu bestimmen.

Es wurde gefunden, daß die Regel von LEWIS für die gegebenen Verhältnisse gültig ist: Der Ionenaktivitätskoeffizient hängt nur von der totalen ionalen Konzentration ab. Der Ionenaktivitätskoeffizient des Anions $CuCl_3''$ wurde aus dem Gange der Gleichgewichtskonstanten in Lösungen mit verschiedenem Chloridgehalt berechnet. Es gilt für diese Berechnung die DEBYE-HÜCKEL'sche Formel:

$$- \lg \gamma = c \sqrt{\Gamma} \quad ; \quad \gamma = 10^{-c\sqrt{\Gamma}}$$

wo γ der Aktivitätskoeffizient, Γ die totale ionale Konzentration und c eine Konstante = 0,234 ist. Die Konstante K ergab sich aus diesen Berechnungen zu $14{,}5 \cdot 10^{-7}$.

Das polarographische Halbwellenpotential $E_{x\,1/2}$ ergibt sich aus der Formel 14 Seite 38 wie folgt:

$$E_{x\,1/2} = E_{0\,1/2} + 0{,}058 \lg K - 0{,}058 \lg a^3 Cl' \qquad (7)$$

Da beim Halbwellenpotential :

$$[CuCl_3''] = [CuI] = 1/2\,0{,}001,$$

in K aber $a_{CuCl''_3}$ enthalten ist, ist zu der Gleichung (7) noch folgende Größe zu addieren :

$$0{,}058 \lg a^3_{CuCl''_3} / [CuI]$$

das ist $0{,}058 \lg [CuI] \cdot \gamma / [CuI] = 0{,}058 \lg \gamma$

$$\gamma = 10^{-0{,}234\sqrt{\Gamma}}$$

(N.SHABO)

Die totale ionale Konzentration wurde bei unseren Messungen gleich 2,4 eingestellt, indem zur Lösung neben verschiedenen Mengen KCl soviel KNO_3 zugegeben wurde, daß die Gesamtkonzentration immer 2,4 molar blieb.

Da $E_{o\,1/2} = +\ o{,}11o$ V ist, ergibt sich :

$$E_{x\,1/2} = +\ o{,}11o + o{,}o58 \lg 14{,}3 \cdot 1o^{-7} + o{,}o58 \lg 1o^{-o{,}234 \cdot \sqrt{2{,}4}} - 3 \cdot o{,}o58 \lg a_{Cl'}$$

$$E_{x\,1/2} = -\ o{,}249 - o{,}174 \lg a_{Cl'} \qquad (8)$$

Die Tabelle 4 zeigt unsere polarographisch gemessene Werte E1/2 , die gemessene Differenz $\triangle$ zwischen zwei Werten und die berechneten Werte hierfür, unter Zugrundelegen des Komplexes $CuCl_3''$. In Kolonne 3 sind die durch die Bildung bezw. Ehtladung der Komplexe geänderten Werte für die Chlorionenkonzentration angegeben. In Kolonne 4 ist die entsprechende Aktivität angegeben.

Tabelle 4 .

Das Reduktionspotential von Cu' in Abhängigkeit von der Cl'-Konzentration.

Cl	KNO_3	Cl'	$a_{Cl'}$	$E1/2_{gef.}$	$E1/2_{ber.}$	$\triangle$ gef.	$\triangle$ ber.
o,1	2,3	o,125	o,o93	-11o	- 71	8o	95
o,5	1,9	o,525	o,33	-19o	-166	25	48
1	1,4	1,o25	o,61	-215	-214	5o	48
2	o,4	2,o25	1,18	-265	-262		

Die erhebliche Differenz zwischen Kolonne 7 und 8 bei den oberen Werten deutet darauf hin, daß in diesen verdünnteren Lösungen bereits nicht mehr der Komplex $CuCl_3''$ sondern $CuCl_2'$ vorliegt. Die Feststellung, daß in Chloridlösungen bis etwa o,2 m der Komplex $CuCl_2'$

vorliegt, machten bereits BODLÄNDER und STORBECK [1] bei ihren Untersuchungen über die Zusammensetzung der Komplexe des Kupfers mit Chlorionen. Eine Berechnung der Konstanten des Komplexes mit 2 Chlorionen, also $CuCl_2'$ aus den polarographischen Meßergebnissen sowie eine graphische Darstellung der Gesamtergebnisse folgt bei der Besprechung der Cupri-Cupro-Redoxpotentiale. Der dort angegebene Wert für die Konstante ist, da nur wenige zuverlässige Werte vorlagen, nicht sehr genau.

Die KCl - Welle.

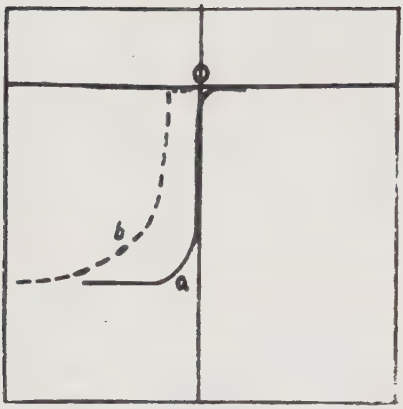
Bevor nun der Übergang zur Reduktionswelle für den Vorgang Cu^{++}/Cu^{+} bezw. $Cu^{++}/Hg^{+}+Cu^{+}$ betrachtet werden konnte, mußten die Verhältnisse der Kurve einer reinen KCl-Lösung geklärt werden. Hierbei wird bei positivem an die Tropfelektrode angelegtem Potential Quecksilber in Lösung gehen und als Hg_2Cl_2 ausfallen. Die Kurve sollte theoretisch für 1 n KCl-Lösung das Bild der Kurve a in Abb. 6 zeigen. In Wirklichkeit erreicht die Kurve die Stromstärke 0 jedoch nicht bei dem Potential o (bezogen auf die Kalomelnormal-elektrode), sondern weiter links, d.h. in positiverem Bereich. (Kurbe b in Abb.6). Der Grund für diese Erscheinung ist wahrscheinlich nicht in einer Adsorption [2] von Chlorionen an der Tropfenoberfläche, sondern in einer Übersättigung an Kalomel in der Diffusionsschicht zu suchen, wodurch das Potential positiver wird als dem Löslichkeitsprodukt des Hg_2Cl_2 (d.h. der Kalomelelektrode) entspricht.

---

1) Bodländer u. Storbeck, Abbegg, Handbuch der anorg. Chemie, II, S.513.

2) Nach A. FRUMKIN (Ergebn.d.ex.Nat.7, S.242) werden Chlorionen entsprechend $5 \cdot 10^{-6}$ Coul./cm^2 an einer Quecksilberoberfläche adsorbiert. Das entspricht bei einem Tropfen mit einer Oberflächenentwicklung von 1 mm^2 pro Sekunde einer Adsorptionsstromstärke von $5 \cdot 10^{-7}$ Ampere. Die Empfindlichkeit des Galvanometers betrug 10^{-6} Ampere/mm. Demnach könnte der "Adsorptionsstrom" beim Potential 0 nur 0,5 mm betragen.

Abb. 6



Die Annahme einer Übersättigung wird durch die Tatsache gestützt, daß die Verschiebung in verdünnteren Lösungen stärker auftritt als in konzentrierten, wo eine Übersättigung nicht in demselben starken Maße möglich ist.

Nach unten sollte die Kurve begrenzt sein durch die Menge der herandiffundierenden Chlorionen. Sie sollte proportional $[Cl^-]$ sein. Tatsächlich biegt die Kurve in flachem Bogen vorzeitig ab und bleibt gegenüber dem berechneten Wert umsomehr zurück, je höher die Chlorionenkonzentration ist. Diese Erscheinung läßt sich nun durch eine Behinderung der Chlorionendiffusion und des Stromdurchganges an der Tropfelektrode durch bereits ausgefallenes Kalomel erklären.

Die folgende Tabelle 5 zeigt die Potentiale der Stufen des Polarogramms reiner KCl-Lösungen. Reihe 1 zeigt die polarographisch gemessenen Werte, 2 die nach der NERNSTschen Formel sich ergebenden, und 3 die Differenz $\triangle$ zwischen gemessenen und berechneten Werten.

Tabelle 5

Potentiale der Stufen in reiner KCl-Lösung.

KCl	o,1m	o,5m	1m	2m	3m	4m
$E_{gem.}$	+o,o9	+o,o6	+o,o4	+o,o1	-o,o1	-o,o25
$E_{ber.}$	+o,o5	+o,o2	o	-o,o2	-o,o3	-o,o35
Δ_{a_1}	4o	4o	4o	3o	2o	15

Die Cupri-Cupro-Welle in chloridhaltiger Lösung.

Die in einer kupferfreien KCl-Lösung aufgenommenen Kurven zeigen alle, daß der Sättigungsstrom mit der Nullinie des Galvanometers, also mit Stromlosigkeit erreicht wird. Bei Gegenwart von Cupriionen steigt jedoch die Welle über die Nullinie hinaus. Ein erster Sättigungsstrom wird, wenigstens in konzentrierteren Lösungen , erst in einer Höhe erreicht, die, von der Nullinie an gerechnet , annähernd gleich der darauf folgenden Welle für den Vorgang $Cu^{\cdot}/Cu$ ist. Dieser mittlere Anstieg muß durch die Reduktion des Cupri bedingt sein. In Wirklichkeit wird diese Reduktion allerdings rein chemisch nach :

$$Cu^{\cdot\cdot} + Hg = \tfrac{1}{2}\, Hg_2^{\cdot\cdot} + Cu^{\cdot}$$

vor sich gehen. Dafür wird aber bei dieser ersten Welle die äquivalente Menge $Hg_2^{\cdot\cdot}$ reduziert werden.

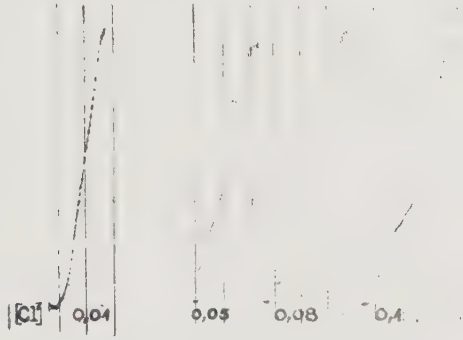
Es mußte nun zunächst festgestellt werden, ob und wie weit diese Kurven für das Redoxpotential $Cu^{\cdot\cdot}/Cu^{\cdot}$ maßgebend und auswertbar sind.

Zunächst wurden polarographische Kurven aufgenommen von o,ool molaren CuII-Salzlösungen mit steigendem Gehalt an Chlorionen, beginnend mit 0 Mol bis zu 2 Mol.

Diese Kurven zeigen zunächst bis etwa o,o5m an $Cl^{\cdot}$ dasselbe Bild : Eine Welle über der Galvanometernullinie, die der direkten Reduktion von Cupriionen zu metallischem Kupfer entspricht. Die Komplexbildung hat also noch nicht in genügendem Maße eingesetzt, um die

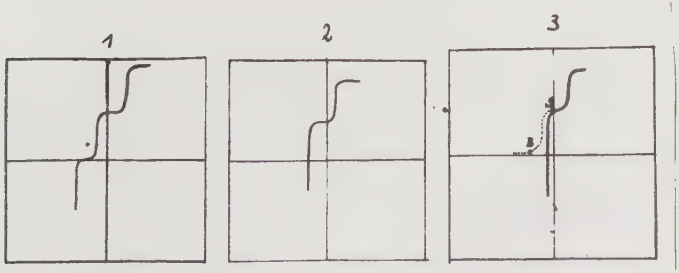
beiden Wellen für die Vorgänge Cu''/Cu' und Cu'/Cu soweit auseinanderzuziehen, daß sie im Polarogramm nebeneinander sichtbar werden. Von c,05 mCl' an macht sich jedoch schon die Cu''/Cu'-Welle, wenn auch nur angedeutet, bemerkbar. Den Übergang dieser einen Welle in zwei zeigen die Kurven der Abb.7.

Abb. 7.



Bei höheren Chlorionenkonzentrationen bildet sich die erste Welle jedoch nicht in der üblichen Weise aus, wie zu erwarten wäre, sodaß sie folgendes Bild 1 in Abb. 8 ergäbe:

Abb. 8.



sondern der Anstieg unter der Nullinie geht direkt weiter bis zur zweiten Welle, wie Bild 2 zeigt. Dies läßt sich nur so erklären, daß die "Kalomelwelle" die bereits begonnene oder auch schon beendete Cu^{II}/Cu^{I}-Welle abschneidet und so ihren wahren Verlauf verdeckt, wie es das Bild 3 veranschaulicht.

Allgemein kann man also sagen, daß der erste Anstieg keinen Anhaltspunkt zur Bestimmung der Redoxpotentiale von Cu^{II}/Cu^{I} bietet. Lediglich wenn der Schnittpunkt von Kalomelwelle und Cu^{II}-Welle in oder vor B (Bild 3) läge, wäre die Ausbildung einer richtigen Cu^{II}/Cu^{I}-Welle möglich. Die Chlorionenkonzentration der beginnenden Kalomelausfällung mußte daher, um die Konzentration, die für diesen Grenzfall in Frage kommt, festzustellen, experimentell bestimmt werden.

Wir gingen dabei folgendermaßen vor:
Zu einer chlorionenfreien und O_2-freien Cuprisulfatlösung derselben Konzentration, die bei den polarographischen Aufnahmen benutzt wurde, (o,colm) wurde unter O_2-Ausschluß in einem Titrierkölbchen eine Schicht reines Quecksilber gegeben. Sodann wurde aus einer Mikrobürette soviel einer eingestellten 4m-KCl-Lösung zugegeben[1], bis sich die blanke Quecksilberoberfläche durch eine feine Kalomelhaut trübte. Die Cl^{-}-Konzentration, bei der dies eintrat, ließ sich verhältnismäßig genau und reproduzierbar bestimmen, wie folgende drei Versuche ergaben:

1) o,1o2 m
2) o,o97 m
3) o,o98 m

Im Mittel: o,1oo m.

Bei höheren Cl^{-}-Konzentrationen ist also die Cu^{II}/Cu^{I}-Welle nicht mehr zu verfolgen, weil Hg_2Cl_2-Bildung eintritt. Bei geringeren Chlorionenkonzentrationen tritt aber die Cu^{II}/Cu-Welle nicht mehr deutlich in Erscheinung.

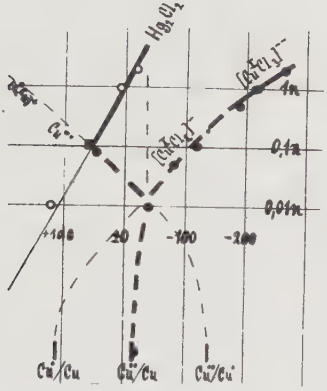
Zur Veranschaulichung der folgenden Ausführungen möge die schematische Darstellung der Reduktionspoten-

---

1) Sehr langsam, um Übersättigung zu vermeiden, (ca. alle 15-2o Sekunden 1 Tropfen).

tiale von Hg_2Cl_2, CuI und CuII in Abhängigkeit von der Chlorionenkonzentration dienen (Abb.9), wobei die Darstellung analog Abb.5 ist.

Abb. 9



Aus der Neigung der CuI-Kurve in dem für die Berechnung des Redoxpotentials Cu''/Cu' wichtigen Gebiet von o,1 molarer Chlorionenkonzentration geht ebenfalls, wie aus den Arbeiten BODLÄNDER's hervor, daß hier ein CuI-Komplex mit 2 Chlorionen, also $CuCl_2'$,- vorliegt.

Aus diesem Komplex wurde nun von uns die Konstante K_1, nach $[CuI] \cdot [Cl']^2 / [CuCl_2'] = K_1$ berechnet. Für das Halbwellenpotential von Cu'/Cu wurde der Wert + o,11 V, im Falle, daß keine Komplexbildung vorliegt, eingesetzt.

Für das Halbwellenpotential des Komplexes $CuCl_2'$ gilt dann die Gleichung:

$$E_{1/2} = + o,11 + o,o58 \lg [Cl']^{-2} \cdot K_1 \qquad (9)$$

Für Cl' = o,1 m erhalten wir:

$$-o,116 = o,11 + o,o58 \lg 100\, K_1$$

Daraus:

$$10^{\frac{-116-110}{58}} = 100\, K_1$$

$$\underline{kK_1 = 1{,}25 \cdot 10^{-6}}$$

Aus der Neigung der Kurve für das Redoxpotential Cu''/Cu', die für höhere Chloridkonzentrationen aus Werten von CARTER und LEA [1] und für chloridfreie Lösung aus einem Wert von BJERRUM (Messungen an ruhenden Elektroden) ergänzt wurde, geht hervor, daß in Lösung von m/1o Cl' ein evtl. gebildeter Komplex des CuII 2 Chlorionen weniger haben müßte als der des CuI in gleicher Lösung. Das heißt aber, daß CuII nur freie Kupferionen bildet.

Für das Redoxpotential Cu''/Cu' gilt daher die Formel:

$$E^1/2 = -\,0{,}142 + 0{,}058 \lg [Cl']^2 \frac{1}{K_1} \qquad (1o)$$

In diese Gleichung der oben berechnete Wert für K_1 eingesetzt, ergibt:

$$E^1/2 = -0{,}142 + 0{,}058 \lg (10^{-2} \cdot 0{,}8 \cdot 10^6) = \underline{0{,}083\ V.}$$

Gefunden wurde + o,c[illegible] V. Dies ist im Hinblick auf die noch nicht sehr deutliche Welle durchaus befriedigend.

Abschließend wurde noch der Schnittpunkt der Kurve für die Cu'/Cu-Potentiale mit der für die Redoxpotentiale Cu''/Cu' berechnet.
Für diesen Schnittpunkt ist

$$E^1/2_{Cu''/Cu'} = E^1/2_{Cu'/Cu}$$

Also:
$$+\,0{,}11 + 0{,}058 \lg [Cl']^{-2} \cdot 1{,}25 \cdot 10^{-6} = -0{,}142 + 0{,}058 \lg [Cl']^2\ 0{,}8 \cdot 10^6$$

Daraus ergibt sich $\underline{Cl'_{\text{Schnittpunkt}} = 1{,}4 \cdot 10^{-2}}$

Über die CuII-Chlorkomplexe lag nun schon eine Arbeit von M. SHIKATA [2] vor, die jedoch infolge einer falschen Deutung der Cu-Welle wertlos ist.

---

1) Carter u. Lea: Journ. of the Chem. Soc. London, 127, S. 499.
2) M. Shikata: Mem. of the Coll. of Agreculture (4) 1927, S. 75.

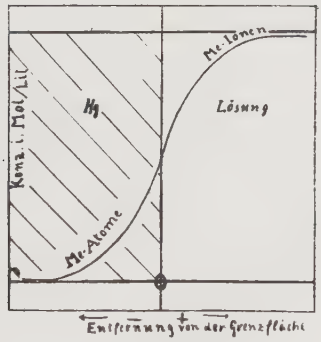
Kapitel III.

Polarographische Messung der Normalpotentiale.

Die Halbwellenpotentiale lassen sich aus den Messungen der E.M.K. von Amalgamketten des betreffenden Kations berechnen. Um diese Beziehung abzuleiten, stellen wir folgende Überlegung an:

Beim Halbwellenpotential , d.h. beim Potential, bei dem die polarographische Welle die halbe Höhe erreicht hat, ist die Konzentration der reduzierten Ionen an der Tropfenoberfläche auf die Hälfte der Konzentration in der Lösung gesunken. Die reduzierten Ionen befinden sich als Atome im Quecksilber und erzeugen dort eine Konzentration , die , in Mol/Lit. gemessen, ebenfalls gleich der halben Konzentration der Ionen in der Lösung ist. Dies ist in Abb. 1o dargestellt.

Abb. 1o



Polarographieren wir beispielsweise eine o,oolm Salzlösung, so ist also im Halbwellenpunkt die Konzentration der Ionen an der Kathode gleich ½ . o,ool und die der Atome im Amalgam an der Tropfenoberfläche ebenso groß.

Das Halbwellenpotential (gemessen gegen die n-Kalomelelektrode) muß daher gleich sein dem Potential einer Kette: o,oo05m Me Hg / o,oo05m Me-Salz / n-Kal.

Um diese Beziehung zu prüfen, wurden Halbwellenpotentiale von o,ool m Salzlösungen gemessen, wobei darauf geachtet wurde, daß das Anion des Zusatzelektrolyten, der in o,1 m-Lösung angewandt wurde, keine Komplexbildung mit dem untersuchten Me-Ion zeigt. Es wurde daher nur bei den Alkali- und Erdalkalimetallen Chlorid als Zusatzelektrolyt angewandt, sonst KNO_3 oder $KClO_4$. Die so gemessenen Halbwellenpotentiale können nun verglichen werden mit den Potentialen von Amalgamketten der genannten Art. Diese Werte wurden entnommen aus : "Messung elektromotorischer Kräfte" (AUERBACH). Die Potentiale müssen aber noch umgerechnet werden auf die Konzentrationen, die bei unseren polarographischen Messungen vorlagen. Die Umrechnung geschah mit Hilfe der NERNST'schen Gleichung:

$$E1/2_{ber.} = E + \frac{0,058}{V} \lg \left(\frac{M}{m} \cdot \frac{c}{C}\right) \qquad (11)$$

wo E das angegebene Potential der Kette ist, M die Aktivität des Amalgams der Kette und m die des Amalgams beim Halbwellenpotential. C ist die Aktivität des Me-Ions in der Kette und c die beim Halbwellenpotential. Der Quotient M/m kann gleich dem Verhältnis der entsprechenden Konzentrationen gesetzt werden [1], wenn M und m klein sind. m ist in allen Fällen genügend klein. Wir wählten zum Vergleich Potentiale von Amalgamketten, bei denen auch M möglichst gering war. Nur beim Na wurde der Aktivitätskoeffizient berücksichtigt, wie unten ausgeführt wird.

Für c/C analog zu verfahren, verbietet sich, weil c durch die Gegenwart des Zusatzelektrolyten beeinflußt wird. Wir wählten daher zum Vergleich nach Möglichkeit solche Ketten, bei denen C gleich der Konzentration unseres Zusatzelektrolyten war.

---

1) Da die Amalgamkonzentration meist in Gewichtsprozent angegeben sind, so ist $M = \frac{X \cdot 135}{\text{Molgew.}}$ wobei X die Amalgamkonzentration der Kette in Gewichtsprozent ist. Mit x bezeichnen wir die Amalgamkonzentration in Gew. % an der Tropfenoberfläche beim polarographischen Halbwellenpotential: $m = x \cdot 135 / \text{Molgew.}$

Am Beispiel des Natriums sei diese Rechnung ausführlich durchgeführt, die übrigen Werte wurden auf dieselbe Weise gewonnen.

In der Tabelle 6 sind zunächst die Werte X, M, C, E für 6 Amalgamketten nach der Literatur aufgeführt. Um von E auf $E^1/2_{ber.}$ zu kommen, sind die Beträge + $\frac{0,058}{\sqrt{}}$ lg M/m und $\frac{0,058}{\sqrt{}}$ lg C/c hinzuzufügen. Bei den Na-Amalgamen können die Messungen von Th.W. RICHARDS und CONANT an Ketten:

$$Na_xHg \;/\; NaOH \;/\; Na_yHg$$

benutzt werden, um den ersten Betrag zu berechnen. In Abb. 11 sind die Potentiale verschieden konzentrierter Amalgame (lg der Konzentration auf der Abszisse) gegen das verdünnteste vom genannten Autor benutzte Amalgam (X=0,02 %) aufgetragen. Da bei den verdünntesten Amalgamen die Kurve bereits die theoretische Neigung von 58 m V. pro Zehnerpotenz Konzentrationsunterschied annimmt, wird von hier ab die Aktivität proportional der Konzentration sein. Bei den konzentrierteren Amalgamen weicht die Kurve von der theoretischen ab. Diese Abweichung bezeichnen wir als die Korrektur K. Aus den Kurven der Abbildung ergibt sich K = 28 mV für ein Amalgam mit X = 0,233, wie es bei der ersten bis dritten Kette der Tabelle 6 vorliegt und K = 5 mV für X = 0,076 (4. und 5. Kette). Demnach ist

$$\frac{0,058}{\sqrt{}} \text{ lg } M/m = \frac{0,058}{\sqrt{}} \text{ lg } X/x + K.$$

Das Glied $\frac{0,058}{\sqrt{}}$ lg C/c ist nun insofern nicht einfach zu berechnen, da beim Polarographieren stets ein Zusatzelektrolyt zugegen ist und zwar hier 0,1m LiCl. Der Aktivitätskoeffizient der Na^+-Ionen in dieser Lösung wird daher annähernd gleich sein dem in einer 0,1m NaCl-Lösung, wie sie in den Ketten 1, 5 und 6 vorlag. Es wurde daher für C und c einfach die Konzentration eingesetzt, und es wäre somit zu erwarten, daß die beste Übereinstimmung zwischen $E^1/2_{ber.}$ und $E^1/2_{gef.}$ bei den genannten Ketten vorliegt.

Zusammenfassend ergibt sich also:

$$E^1/2_{ber.} = E + \frac{0,058}{\sqrt{}} \text{ lg } (X/x) + K \qquad (12)$$

Abb. 11.

Kurven zur Ermittlung der Korrektur bei Na-Amalgamketten.

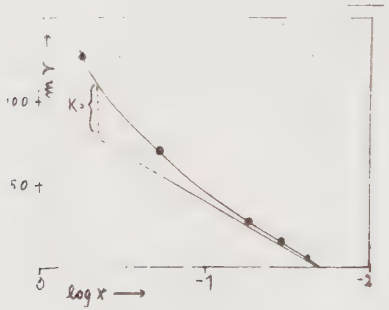


Tabelle 6

Tabelle zur Umrechnung des Halbwellenpotentials des Na aus Amalgampotentialen.

X	M	C	E	K	$E^1/2_{ber.}$
0,233	1,37	0,1	-2,208	0,028	-2,114
0,233	1,37	0,01	-2,261	0,028	-2,109
0,233	1,37	0,002	-2,281	0,028	-2,089
0,076	0,428	0,005	-2,242	0,005	-2,125
0,076	0,428	0,1	-2,184	0,005	-2,153
0,166	0,935	0,1	-2,190	0,011	-2,123

Als Mittelwert für $E^1/2$ ergibt sich aus diesen Messungen -2,12 mV. Polarographisch ergab sich das Potential zu -2,14 mV.

In gleicher Weise wie hier am Beispiel des Natrium gezeigt wurde, wurden die Halbwellenpotentiale der übrigen Metalle der folgenden Tabelle 7 berechnet. Lediglich die Korrektur K wurde bei diesen Berechnungen vernachlässigt.

Tabelle 7

Tabelle der polarographisch gemessenen Halbwellenpotentiale und der aus Amalgamketten hierfür berechneten Potentiale.

Metall	N-Pot.	$E^1/_2$ ber.	$E^1/_2$ gef.
Li	-3,24	-2,38	-2,314
Na	-3,oo	-2.13	-2,14
K	-3,21	-2,17	-2,16
Ca	-3,o9	-2,22	-2,23
Ba	-3,24	-1,97	-1,96
Tl	-o,62	-o,48	-o,49
Cu	+o,o6	-o,o1	-o,o3
Zn	-1,o4	-1,o2	-1,o5
Cd	-o,68	-o,59	-o,62
Pb	-o,41	-o,41	-o,44
Fe	-o,72	-	-1,32
Mn		-	-1,48
Co	-o,55		-1,23
Ni	-o,52		-1,11

Um die anfangs aufgestellte Theorie über die Bildung eines Redoxpotentials bei der Abscheidung der Metallionen am Quecksilbertropfen experimentell zu belegen, machten wir polarographische Aufnahmen, bei denen die Tropfelektrode nicht mit reinem Quecksilber, sondern mit Amalgam gefüllt wurde. Polarographiert man mit einem solchen Amalgam eine Lösung, die kein Metallion enthält, so muß sich vor dem erreichten Abscheidungspotential das betreffende Metall aus dem Amalgam lösen und als Ion abdiffundieren. Dabei fließt ein Strom in umgekehrter Richtung wie sonst, die Tropfelektrode wird Anode.

Wir machten unsere Versuche mit Zinkamalgam. Die Konzentration des Amalgams wurde wie bei den Lösungen der übrigen Messungen M/loo gemacht. Das Amalgam wurde so hergestellt, daß eine abgewogene Zinkstaubmenge in reinem Quecksilber durch Schütteln in Gegenwart von

Ammoniak gelöst wurde. Durch analytische Bestimmung des Zinks wurde die genaue Konzentration festgestellt.

Die erste Kurve zeigt eine Aufnahme mit diesem Amalgam in einer Lösung von KNO_3 ohne Zusatz von Zinkionen in der Lösung (Abb. 12). Das Kurvenbild entspricht, wie erwartet, einer reinen Oxydationskurve. Lediglich der Beginn der Kurve ist etwas gestört. Das gefundene Halbwellenpotential E½ = -1,005V entspricht dem Abscheidungspotential des Zinks.

Nun wurde zu der Lösung Zinkionen zugesetzt, so daß die Lösung ebenfalls, wie das Amalgam M/1000 an Zinkionen war. Die polarographische Aufnahme zeigt nun eine Kurve, die zur Hälfte eine Oxydations-, zur andern Hälfte eine -Reduktionskurve darstellt. Das Halbwellenpotential E½ = -1,04 entspricht wieder dem des Zinks (Abb. 13). Der geringe Potentialunterschied erklärt sich dadurch, daß bei der zweiten Aufnahme KCl als Zusatz gewählt wurde, da die Kurve hiermit glatter verlief.

Die Oxydationskurve der Abb.13 zeigt eine etwas geringere Höhe als die Reduktionskurve (3,0 : 3,75). Wie die Analyse ergab, entspricht dies gerade dem Konzentrationsverhältnis $Zn_{Am.}$ / $Zn^{++}_{Lös.}$.

Abb. 12

Um den Zusammenhang zwischen dem Halbwellenpotential E½ und dem Normalpotential Em des betreffenden Metalles zu klären, betrachten wir folgende Ketten:

$$\underline{\text{Me / Me'}_c \text{ / Me'}_c \text{ / Amalg.}_m} \qquad \text{I}$$

Hierin sind c und m die Konzentrationen des Metalls in der Lösung bezw. im Amalgam. Wir wählen c und m so klein (bei unseren Messungen ist diese Bedingung immer erfüllt), daß:

$$a_m = f.n$$
$$a_c = c \qquad f = \text{konstant}$$

ist, wobei a die Aktivität des Metalles ist. Weiter setzten wir m = c, da wir auf das Halbwellenpotential beziehen wollen.
Das Potential dieser Kette ergibt sich wie folgt:

$$E_I = -0{,}058/\nu \ \lg a_m = \frac{0{,}058}{\nu} \lg f - \frac{0{,}058}{\nu} \lg m$$

Eine zweite Kette von der Art:

$$\underline{\text{Me / Me'}_{a_c=1} \text{ / Me'}_{a_c = c} \text{ / Me}} \qquad \text{II}$$

hat das Potential:

$$E_{II} \ -0{,}058/\nu \ \lg 1/c = + \frac{0{,}058}{\nu} \lg c$$

Durch Addition von I und II erhalten wir :

$$\underline{\text{I + II} = \text{Me / Me'}_{a_c=1} \text{ / Me'}_c \text{ / Amalg.}_m} \qquad \text{III}$$

$$E_{III} = E\tfrac{1}{2} - E_m = \frac{0{,}058}{\nu} \lg f,$$

da die linke Hälfte der Kette II dem Normalpotential und die rechte Hälfte der Kette I deren Halbwellenpotential (m=c) entspricht. Also :

$$E\tfrac{1}{2} = E_m - \frac{0{,}058}{\nu} \lg f \qquad (13)$$

Dies ist also die gesuchte Beziehung zwischen dem Halbwellenpotential und dem NERNSTschen Normalpotential.

Bei der Berechnung der Potentiale komplexer Verbindungen bezeichnen wir dieses E½ als E_o½. Für das Halbwellenpotential E_x½ der Komplexverbindungen gilt dann :

$$E_{o½} - E_{x½} = \frac{0,058}{\sqrt{}} \lg \left[Me'_o\right] / \left[Me'_x\right]$$

worin

$\left[Me'_o\right]$ = $\left[\text{Gesamt Me}\right]$ = Me - Konz. ohne Zusatz des Komplexbildners X

$\left[Me'_x\right]$ = K $\left[\text{Gesamt Me}\right]$ $\left[X\right]^{-n}$ = freie Me.-Konz. nach Zusatz von X .

Mit X ist der Komplexbildner, mit n die Zahl der Liganden bezeichnet.

Wir erhalten also (im Falle weitgehender Komplexbildung):

$$E_{o½} - E_{x½} = \frac{0,058}{\sqrt{}} \lg K \left[X\right]^{-n}$$

oder

$$E_{x½} = E_{o½} + \frac{0,058}{\sqrt{}} \lg K - n \frac{0,058}{\sqrt{}} \lg \left[X\right] \qquad (14)$$

Abb. 13

Kapitel IV.

Polarographische Untersuchungen über Komplexverbindungen.

Wie aus unseren Arbeiten über die Redoxpotentiale des Kupfers in ammoniakalischen und chloridhaltigen Lösungen bereits hervorging, spielt die Komplexbildung für die polarographische Abscheidung eine große Rolle. Es lag daher der Gedanke nahe, die polarographische Methode zur Untersuchung und Aufklärung von Komplexen in Lösung heranzuziehen. Bisher ist die Komplexbildung fast lediglich dazu benutzt worden, um bei der qualitativen und quantitativen Bestimmung der Metalle solche Kurven voneinander zu trennen, die ohne Komplexbildung zu nahe beieinander liegen.

Die ersten Arbeiten , die die Aufklärung von Komplexen auf polarographischem Wege zum Ziele hatten, erschienen (abgesehen von der bei den Kupferchlorkomplexen bereits besprochenen Arbeit M.SHIKATAs) 1929 und 1930 von PINES[1] und M DOBRYSZYCKI[2] über die Komplexe des Cadmiums und Zinks in Cyanid-und Ammoniaklösungen. Es wurde von PINES für Cadmium in 0,009 - 1 molaren Cyanid-Lösungen der Komplex $Cd(CN)_3'$ mit der Konstanten $K = 13 \cdot 10^{-20}$ festgestellt. Beim Zink erwies es sich , daß in 10^{-3} molarem Cyanid die Komplexe $Zn(CN)_4''$ und $Zn(CN)_5'''$ vorhanden sind, die sich aber gegenseitig nur so langsam ins Gleichgewicht setzen, daß jeder Komplex eine eigene polarographische Welle gibt. Ihre Komplexitätskonstanten ergaben sich zu $K_4 = 10^{-16}$ und $K_5 = 6{,}8 \cdot 10^{-21}$. Von M.DOBRYSZYCKI wurde für Cd in 1 molarem Ammoniak der Komplex $Cd(NH_3)_4''$ mit der Konstanten $K = 10^{-7}$ festgestellt.

Wir untersuchten die Komplexbildung von Zn mit NaOH und mit Oxalationen, sowie das Redoxpotential des Eisens in Fluorid-und Oxalatlösungen. Auch die Cyanidkomplexe des Eisens versuchten wir zu untersuchen,doch war dies nicht möglich, da mit Cyanidionen bei den in

1) J.Pines, Coll.Czech (1) 1929.
2) M.Dobryszycki, Coll.Czech (2) 1930.

Frage kommenden Potentialen analoge Störungen wie mit Chlorionen auftreten, wie bei den Kupferchlorkomplexen erörtert wurde.

Zink - Natronlauge.

Zinkionen reagieren mit Hydroxylionen nach:

$$Zn^{''} + n\ OH' = Zn(OH)_n + (n-2)\ \ominus$$

Um die Zahl n zu bestimmen benutzten wir Formel (14).

Für diesen Fall ergibt sich danach :

$$E_{x1/2} = -1{,}05 + 0{,}029\ \lg\ [OH]^{-n}\ K$$

und für die Differenz zweier Werte von $E_{x1/2}$:

$$D = n \cdot 0{,}029\ \lg\ [OH]\,I / [OH]\,II \qquad (15)$$

Der Wert für das Normalpotential wurde aus Tabelle 7 entnommen.

Aus unsern Meßergebnissen Tabelle 8 entnahmen wir zur Berechnung von n die Potentiale von 0,1 und 1 molarer NaOH-Lösung. Wir erhalten dann nach obiger Gleichung (15) :

$$1{,}53 - 1{,}42 = n \cdot 0{,}029$$

$$\underline{n \cong 4}$$

Es entsteht also der Komplex $Zn(OH)_4^{''}$. Durch Einsetzen dieser Zahl für n in Gleichung (14) und unter Benutzung des Wertes von $E_{x1/2}$ für 0,1 molare Lösung können wir nun die Konstante K berechnen.

$$-1{,}42 = -1{,}05 + 0{,}029\ \lg\ 10000\ K$$

$$10000\ K = 10^{-12{,}8}$$

$$\underline{K = 1{,}59 \cdot 10^{-17}}$$

Tabelle 8 zeigt die Zusammenstellung der Konzentrationen der NaOH, die gemessenen Potentiale $E_{x1/2}$ und die mit Hilfe der eben bestimmten Konstanten K und der Zahl n=4 berechneten Werte. Die Kurven wurden an 0,001 molaren $Zn^{''}$-Lösungen aufgenommen, unter Ausschluß von Sauerstoff. Dieser wurde durch einen Stickstoffstrom, der vor den Aufnahmen ½ Stunde durch die Lösung ge-

schickt wurde, vertrieben.

Tabelle 8 .

Abhängigkeit des Zinkreduktionspotentials von OH^-

(NaOH)	$E_{x1/2}$ gef.	$E_{x1/2}$ ber.
0,1	-1,42	-1,426
1	-1,53	-1,538
2	-1,55	-1,563
3	-1,58	-1,573
4	-1,59	-1,584

Zink-Natriumoxalat.

Versetzt man eine Zinksalzlösung mit Oxalationen, so bekommt man auch , wie mit Natronlauge, eine Potentialverschiebung. Jedoch machen sich hierbei Störungen bemerkbar. Mit zunehmender Oxalatkonzentration werden die Kurven immer flacher. Es ist nun möglich, daß das System mehrere Komplexe enthält, die nebeneinander Wellen ergeben, wie dies in dem von PINES untersuchten System Zn-CN^- der Fall ist. Während jedoch bei dem Cyanidsystem die Kurven weit genug auseinander liegen, daß sie nebeneinander auswertbar sind, scheinen hier die Kurven so nahe beieinander zu liegen, daß sie ineinander übergehen und so nicht mehr einzeln in Erscheinung treten. Läßt man die abweichende Neigung der Kurven außer acht , und berechnet wie im vorigen Abschnitt die Zahl der Liganden,n , so ergibt sich für diese im Falle der Differenzbildung zwischen 0,01 und 0,1 molarem Oxalat 4 , im Falle der Differenzbildung zwischen 0,1 und 1 molarem Oxalat sogar 8. Die Koordinationszahl des Zinks müßte dann also, da Oxalationen koordinativ zweizählige Liganden sind, 8 bzw. 16 sein. Da dies aber sehr unwahrscheinlich ist, muß der Versuch zur polarographischen Bestimmung dieser Komplexe als mißlungen betrachtet werden.

Uber denselben Komplex hatte G.SARTORI [1] bereits eine Arbeit veröffentlicht. Er nimmt aber von vornherein für n = 2 an, und variiert bei seinen Messungen die Oxalatkonzentration nur einmal im Verhältnis 1:2. Dabei errechnet er einmal die Konstante K zu $8{,}49 \cdot 10^{-8}$, zum anderen Mal zu $4{,}67 \cdot 10^{-8}$. Da diese Differenz bei verhältnismäßig kleiner Änderung der Oxalatkonzentration sehr groß ist, und da keine Kurven in dieser Arbeit veröffentlicht sind, können die Angaben SARTORI's nicht als gesichert angesehen werden.

Eisen-Oxalat und Eisen-Fluorid.

Polarographiert man eine EisenIII-Salzlösung ohne Komplex bildende Zusätze, so ist es nicht möglich, eine Welle für die Reduktion des Ferri- zum Ferrosalz zu erhalten, da das Potential für diese Reduktion in so positivem Gebiet liegt (+0,47), daß das Quecksilber des Tropfens mit den Fe^{+++}-Ionen reagiert. Nur vom Ferrosalz allein kann man eine polarographische Kurve bei ca. -1,1 V erhalten. Gibt man aber einen Zusatz, wie in diesem Falle Oxalat, hinzu, so werden beide Stufen des Eisens komplex gebunden, und zwar die Ferristufe ungleich stärker als die Ferrostufe, sodaß wir bei ziemlich negativem Potential eine Welle für das Redoxpotential FeIII/FeII bekommen. Diese liegt in Oxalatlösungen von 0,01 bis 1 molar konstant bei einem Potential von -0,28 V. Daß keine Veränderung des Potentials auftritt, beweist, daß beide Stufen des Eisens dieselbe Anzahl Liganden haben. (3 Oxalatreste). Da die Ferrostufe aber auch so stark stabilisiert ist, daß ihre Reduktionskurve über den Alkalisprung hinaus verschoben ist, kann auf polarographischem Wege dieser Komplex nicht weiter untersucht werden. Es läßt sich nur das Verhältnis der Komplexitätskonstanten bestimmen: $K_{III}/K_{II} = 10^{-\frac{(47o + 28o)}{58}} = 10^{-13}$

1) G.Sartori" Gaz.Chim.Ital.(LXIV (1934) 3.

Dieselben Verhältnisse liegen auch bei der Komplexbildung des Eisens mit Fluoriden vor. Auch hier bekommen wir bei genügendem Überschuß eines Fluorids ($Fe''' = 0{,}001$, $F' = 0{,}04$–$0{,}8$ m) ein Redoxpotential in recht negativem Gebiet, nämlich bei -1,4 V.

Als interessante Tatsache ist noch zu erwähnen, daß an diesem System von PETERS [1] die ersten Versuche gemacht wurden, aus dem Redoxpotential auf die Zusammensetzung der Komplexe in Lösungen zu schließen. Allerdings nahm PETERS bei seinen Untersuchungen noch Überführungsversuche zu Hilfe.

PETERS konnte durch Anwendung reinsten Fe''-Salzes nur ein um 300 mV **negativeres Potential** als das Fe'''/Fe''-Redoxpotential beträgt, erhalten, d.h. es war immer noch $[Fe'''] / [Fe''] = 10^{-\frac{300}{58}} = 10^{-5}$. Durch Zusatz von NaF erhielt er an Pt- oder Au-Elektroden ein Potential, das um 800 mV negativer als das Fe'''/Fe''-Redoxpotential war. Nach unseren Ergebnissen hätte er durch NaF-Zusatz (unabhängig von der Konzentration, wenn NaF gegenüber Fe im Überschuß) eine Potentialverschiebung von +470-1400mV = 1870mV erhalten können. Dies ist wahrscheinlich nicht erreicht worden, weil an den von PETERS benutzten Pt- und Au-Elektroden die Reaktion: $2Fe'' + 2H' = 2Fe''' + H_2$ stattfinden konnte, während an unserer Hg-Elektrode die Überspannung hierfür zu hoch ist.

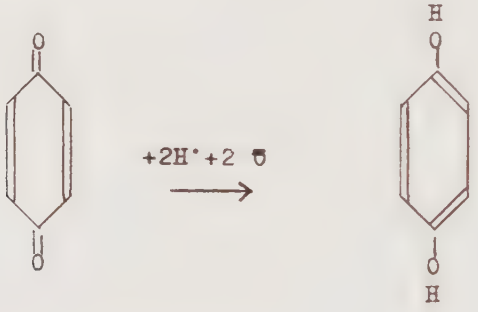
Versuche mit FeII und Fluorid ergaben, daß die Welle verschwindet, also ist auch der FeII-Komplex sehr fest. Da aber die FeIII/FeII-Welle um 1,40–0,28 = 1,12 V negativer ist, so ergibt sich eine enorme Bindungsfestigkeit des FeIII-Komplexes. Da es nun nicht möglich war, die FeII-Welle zu erhalten, so ist eine quantitative Ermittlung der Komplexitätskonstanten auch hier nicht möglich. Das Verhältnis der Konstanten ergibt sich zu $K_{III}/K_{II} = 10^{-\frac{(470 + 1400)}{58}} = 10^{-32}$.

1) Peters, Z.f.phys.Chem.26, S.193.

Kapitel V.

Polarographische Messung organischer Redoxpotentiale.

Die meisten Reduktionsvorgänge an organischen Substanzen sind allgemein dadurch gekennzeichnet, daß sie zweiwertig sind, d.h. es beteiligen sich an der Reduktion zwei Elektronen. Z.B.



Außerdem sind zur Reduktion derartiger Substanzen, im besonderen der Farbstoffe, die von uns speziell untersucht wurden, zwei Wasserstoffionen nötig. Das Reduktionspotential ist daher nicht nur von der Art der betreffenden Substanz abhängig, sondern außerdem vom pH-Wert. Die NERNST'sche Formel für diese Vorgänge nimmt daher folgende Form an:

$$E = E_o + 0{,}058 \lg [Ox] [H^+]^2 / [Red] .$$

Beim Halbwellenpotential wird

$$[Ox] / [Red] = 1 : 1 .$$

Daher bekommen wir :

$$E_{1/2} = E_o + 0{,}058 \lg [H^+]$$

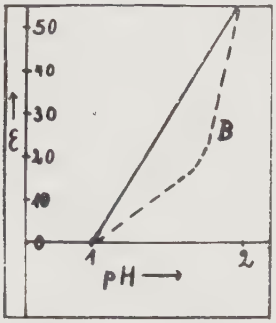
$$= E_o - 0{,}058 \, pH$$

Als E_o wird bei Farbstoffen allgemein das Potential bezeichnet, das man erhält, wenn :

$$[Ox] \;/\; [Red] = 1 \text{ und } pH = 7 \,.$$

Zeichnet man nun die Potentiale für konstantes Verhältnis $[Ox] / [Red] = 1$ in Abhängigkeit von pH in ein Diagramm ein , so sollte man eine Gerade erhalten, mit der Neigung von 58 mV./pH - Einheit.

Abb. 14



Es stellte sich jedoch heraus, daß die Potentiale sehr oft nicht auf dieser Geraden liegen, sondern vielmehr auf Graden mit anderer Neigung, die sich auch mit wachsendem pH ändern kann, so wie dies z.B. die Kurve B der Abb.14 zeigt: diese Erscheinungen beruhen nach CLARK[1] und MICHAELIS [2] auf einem Einfluß der Dissoziationskonstanten, sowohl der reduzierten wie der oxydierten Form der betreffenden Substanz. Diese wirken sich so aus, daß eine Abflachung der Kurve mit Erhöhung des pH-Wertes auf dem Eintreten einer Dissoziation, oder allgemeiner: H^+-Ionen-Abgabe, der reduzierten Form beruht, während unter dem Einfluß einer Dissoziation der oxydierten Form die Kurve unter derselben Voraussetzung steiler wird. An einem Beispiel, dem Methylenblau, wurden von uns polarographisch die von CLARK angegebenen Werte reproduziert, wobei eine sehr gute Übereinstimmung gefunden wurde. Bei diesem Beispiel sollen weiter unten diese Vorgänge näher erläutert werden.

1) Clark: Publ.Health Rep. (4o) 1925.
2) L.Michaelis: Oxydations-Reduktionspotentiale.

Zu den polarographischen Aufnahmen wurden folgende Pufferlösungen verwandt : für die sauren Gebiete Natriumacetat-Essigsäure und Kaliumtartrat-Weinsäure, für neutrale Lösungen Gemische von sekundärem und primärem Phosphat und für alkalische Gebiete Ammoniak-Ammonchlorid. Der genaue pH-Wert wurde mit einem Zwillingsröhrenvoltmeter , das eine für pH-Messungen geeichte Skala hatte, teils mit einer Wasserstoffelektrode , teils mit einer Chinhydronelektrode bestimmt. Da von vielen Farbstoffen echte Lösungen nur in sehr geringer Konzentration hergestellt werden können, mußte bei den polarographischen Untersuchungen meist eine sehr hohe Galvanometerempfindlichkeit benutzt werden. Der Sauerstoff mußte daher aus den Lösungen durch Stickstoff, der in zwei Waschflaschen, die alkalische Pyrogallollösung enthielten, gereinigt wurde, verdrängt werden. Als Zusatzelektrolyte wurden Kaliumnitrat (in der Tabelle 9 als N bezeichnet), Kaliumchlorid (Cl), Kaliumsulfat (S) und Ammonchlorid benutzt. Bei der Wahl der Konzentration der Zusatzelektrolyte ist zu beachten, daß bei zu hoher Konzentration sehr leicht Ausflockung der Farbstoffe erfolgt (Aussalzen). Die Gesamtkonzentration (G) von Zusatzelektrolyt und Puffergemisch mußte daher meist kleiner als 0,1 molar gehalten werden.

Die Tabelle 9 zeigt unsere polarographischen Halbwellenpotentiale $E_{1/2}$, und zum Vergleich die in der Literatur (CLARK und MICHAELIS) angegebenen Potentiale $E_{Lit.}$, sowie die oben in Klammern angegebenen Bezeichnungen für die angewandten Zusatzelektrolyte. Die danebenstehenden Zahlen geben die Konzentration derselben an.

Zu einem großen Teil geben die untersuchten Farbstoffe sehr gut ausgebildete polarographische Kurven, von denen einige am Schlusse dieses Abschnitts abgebildet sind. Dagegen geben manche Farbstoffe, so z.B. Indigodi- und Tetrasulfonat, einen so schlecht erkennbaren Grund- und Sättigungsstrom , daß eine genügende Genauigkeit in der Auswertung nicht möglich ist. Wodurch diese undeutlichen Grenzen bedingt sind, ließ sich nicht einwandfrei erklären. Oft genügte eine geringfügige Änderung der Konzentration des Zusatzelek-

Tabelle 9.

Farbstoffredoxpotentiale.

Farbstoff	pH	E'/2	E(Lit.)	Zusatz	Tropf/10 sec.
Toluylenblau	4,5	-o,o2	-o,o24	Cl o,o5	18
	6,6	-o,14	-o,151	"	"
Indigotetra-	7,4	-o,24	-o,23	S o,o5	2o
sulfonat	9,3	-o,46	-o,4o	"	"
Indigotri-	4,5	-o,24	-o,23	S o,o5	2o
sulfonat	7,5	-o,39	-o,386	"	"
Indigodi-	6,9	-o,39	-o,398	S o,o5	2o
sulfonat	9,1	-o,52	-o,485	"	18
Cresylviolett	4,5	-o,32	-o,3o7	Cl o,1	18
	7,6	-o,49	-o,486	"	"
Neutralrot	4,5	-o,46	-o,34 !	N o,1	18
	7,6	-o,64	-o,52 !	"	"
Bindschedlers Grün	7,3	-o,o6	-o,o65	Cl o,15	16
Gallocyanin	6,9	-o,25	-o,258	Cl o,o5	18
Phenosafranin	7,2	-o,15(1) -o,52(2)	-o,526	S o,o5	14
	9,2	-o,28(1) -o,62(2)	-o,65o	S o,o5	14
Kernechtrot	9	-o,16	-	Cl o,o5	14
Guajakindodi-	8,8	-o,22	-o,225	Cl o,o5	14
bromphenol	9,8	-o,29	-o,283	"	"
o-Kresolindo-	9	-o,22	-o,235	Cl o,o5	14
dichlorphenol	1o,1	-o,28	-	"	"
Mucicarmin	9	-o,23	-	Cl o,o5	14

Fortsetzung S.48

Tabelle 9 - Fortsetzung -

Pyronin	7,2	-o,26(1) -o,78(2)		Cl o,o1	14
Brillant-alizarin-	6,8 1o,5	-o,43 -o,34(1) -o,69(2)	-o,436 -o,648 -o,69	Cl o,o1 S o,5	14 "
Toluidin-blau	7,2	-o,14(1) -o,28(2)	-	N o,1	18
Fuchsin	7	-o,27(1) -o,73(2) -1,1o(3)	-	S o,1	14
Eosin	7,2 8,9	-1,o2 -o,5o(1) -1,1o(2)	- - -	S o,1 " "	14 " "
Coelestin-blau	6,8	-o,17	-	Cl o,o5	18
Phenolblau-chlorid	7,3	-o,o7(1) -o,14(2)	-o,o75	Cl o,o5	18
Hämin	9,2	-o,3o	-	Cl o,o5	14
Hämato-porphyrin	8,9	-1,12	-	Cl o,o5	14

trolyten oder überhaupt der Zusatz eines anderen Elektrolyten, um gute, reproduzierbare Kurven zu erhalten. Auch Tropfgeschwindigkeit und Tropfengröße zeigten oft sehr großen Einfluß auf die Form der Kurven. Es mußten bei jeder einzelnen Substanz die jeweils besten Verhältnisse durch Versuch ermittelt werden.

Die Arbeit von MÜLLER und BAUMBERGER befaßt sich zunächst mit Untersuchungen an dem System Chinon/Chinhydron/Hydrochinon. Es wurde festgestellt, daß alle drei Substanzen bei der polarographischen Aufnahme dasselbe Halbwellenpotential zeigen, wenn der Einfluß des Widerstandes im Stromkreis berücksichtigt wird. Der einzige wesentliche Unterschied ist der, daß die Kurve für Chinon wie sonst über der Galvanometernullinie liegt, die Kurve für Chinhydron jedoch nur halb über, zur anderen Hälfte jedoch darunter, die für Hydrochinon dagegen schon ganz unterhalb der Nullinie. Bei der reduzierten Substanz wird die Kurve also eine Oxydationskurve, d.h. die Tropfelektrode wird zur Anode. Gibt man zu der oxydierten Substanz eine Spur der reduzierten, so ist sofort eine Verschiebung der Kurve nach unten zu bemerken. Aus der Verschiebung läßt sich also direkt der Gehalt an reduziertem Stoff feststellen. Liegt die Kurve nun genau halb über, halb unter der Nullinie, wie dies beim Chinhydron der Fall ist, so geht daraus hervor, daß beide Anteile im Verhältnis 1.1 vorliegen. Durch diese Erscheinung hat man gleichzeitig einen Test für die Reversibilität eines Redoxsystems. Reduziert man die oxydierte Form der Substanz, etwa mit Wasserstoff unter Zuhilfenahme von Platinasbest so muß man dieselbe Kurve bei demselben Potentiale, wie bei der Reduktion der oxydierten Form erhalten, nur liegt jetzt die Kurve unter der Nullinie, d.h. der Strom fließt jetzt in umgekehrter Richtung. Diese Anwendung der polarographischen Methode zur Untersuchung der Reversibilität der Systeme wurde von den Autoren jedoch nicht weiter verfolgt. Sie zeigten lediglich an zwei weiteren Farbstoffen dem 2, 6, Dichlorphenolindophenol und dem Phenolindo 2,6, Dibromphenol die Gültigkeit der beim Chinon aufgestellten Gesetzmäßigkeit.

Eine weitere merkwürdige Tatsache entdeckten MÜLLER und BAUMBERGER, nämlich, daß die genannten beiden Farbstoffe in sauren Lösungen mehrere Kurven ergeben. Die oberen Kurven ergeben Halbwellenpotentiale, die mit den Redoxpotentialen dieser Farbstoffe, die von CLARK und MICHAELIS angegeben sind, übereinstimmen. Die ersten kleineren Kurven führen sie auf die Reduktion von undissoziierten Farbstoffmolekeln zurück.

Auch die Bildung von "Semichinonen", die von MICHAELIS beschrieben wurden, läßt sich nach den genannten Autoren aus den Polarogrammen ablesen und zwar aus der Neigung der Kurven. Diese ist nämlich bei einer Einelektronenreduktion schwächer als bei der normalerweise bei Farbstoffen auftretenden Zweielektronenreduktion. In den Kurven Abb.15 aus der genannten Arbeit sind es die erste und vierte, die durch ihre schwächere Neigung gegenüber der zweiten und dritten das Vorhandensein eines Semichinons anzeigen.

Wir machten nun weitere Untersuchungen nach der eben beschriebenen Methode über die Reversibilität der Redoxsysteme. Auch ein anorganisches System, Zink, wurde auf diese Weise untersucht. Wegen des Zusammenhanges wurde dieses jedoch bei den Normalpotentialen besprochen.

Es stellte sich heraus, daß Farbstoffe, deren Chromophor ein Stickstoffatom ist, ohne weiteres als reversibel reduzierbar angesprochen werden können, wie dies z.B. das von uns besonders genau untersuchte Safranin zeigte. Dagegen ist es bei keinem Triphenylmethanfarbstoff gelungen, eine Oxydations- und Reduktionskurve bei demselben Potential zu erhalten. Wohl geben derartige Farbstoffe Reduktionswellen bei sehr negativen Potentialen (siehe Tabelle 9). Da aber bei diesen Farbstoffen mehrere Wellen auftreten, ist es fraglich, ob eine dieser Wellen einem Redoxpotential entspricht. So gibt z.B. das Fuchsin 3 Wellen, das Eosin 2; diese zwei Wellen des Eosins lassen sich allenfalls erklären durch die Reduktion von undissoziierten Molekeln, da die zweite Welle nur in alkalischem Gebiet auftritt, bei den 3 Wellen des Fuchsins würde eine solche Erklärung jedoch versagen. Zur Entscheidung, welche der Wellen dem Redoxpotential zuzuordnen wäre,

könnte die Oxydationskurve dienen. Aber gerade bei diesen Substanzen ist eine polarographische Oxydation nicht möglich.

Abb. 15

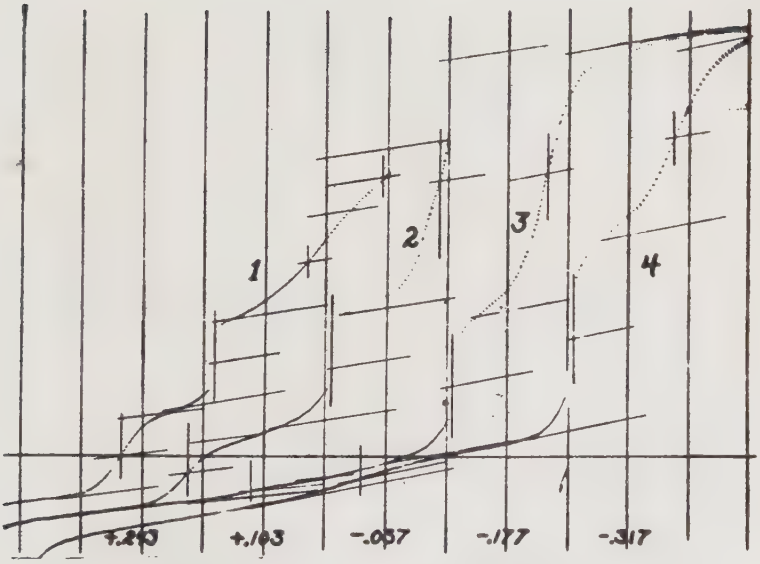


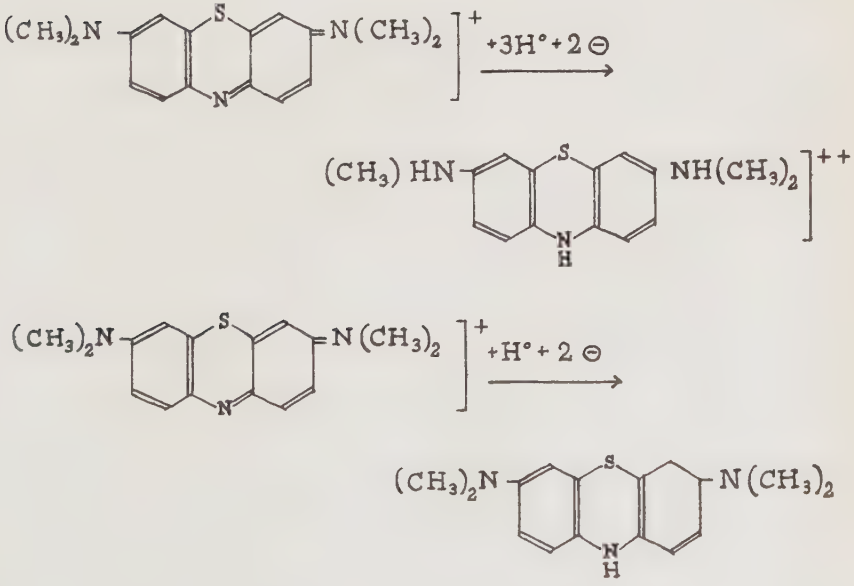
FIG. 4. Polarographic curves of oxidized rosinduline GG. (1) pH 2.17; (2) pH 4.13; (3) pH 6.17; (4) pH 8.00.

Polarographische Aufnahmen

einiger Farbstoffe.

Die Änderung der Abhängigkeit der Redoxpotentiale vom pH-Wert.

Trägt man in ein Koordinatensystem, wie im vorigen Abschnitt schon erwähnt, die Redoxpotentiale für konstantes Verhältnis oxydierter zu reduzierter Stufe in Abhängigkeit vom pH-Wert ein, so tritt häufig die Erscheinung auf, daß die Werte nicht eine Gerade bilden, wie es zu erwarten wäre, wenn immer zwei Wasserstoffionen in die Reaktion eintreten würden, (die Neigung würde dann 58 mV./pH-Einheit betragen), sondern bei bestimmten pH-Werten nimmt die Kurve eine stärkere oder schwächere Neigung an. Zur Erklärung wollen wir den Reaktionsmechanismus des Methylenblau einmal näher betrachten :



Das Methylenblau liegt in sauren und alkalischen Lösungen stets als einfach positiv geladenes Farbstoffkation vor. Bei der Reduktion ist es nun nicht mehr gleichgültig ob man in sauren oder alkalischer Lösungen arbeitet, denn in sauren Lösungen erhält man als Reduktionsprodukt ein doppelt geladenes Leukokation, unter Mitwirkung von 3 Wasserstoffionen, während man in alkalischer Lösung die neutrale Leukoverbindung erhält, wie dies die obigen Reaktionsschemen zeigen. Der Grund für diese Änderung der Reaktion liegt in den beiden Aminogruppen, die ähnliche Eigenschaften wie das Ammoniak haben, nämlich in saurer Lösung vermögen sie unter Aufnahme eines Wasserstoffions ein dem Ammonium ähnliches Ion zu bilden, während in alkalischer Lösung die einfachen Aminogruppen, analog dem Ammoniak beständig sind. Auffallenderweise kann jedoch nur die Leukoverbindung H^+-Ionen an den Aminogruppen anlagern. Dagegen lagert der am Chromophorstickstoff bereits positiv geladene Farbstoff selbst, jedenfalls bis zum pH = 1,2, keine H^+-Ionen an die Aminogruppen an. Aus dem Verbrauch der 3 Wasserstoffionen in saurer Lösung ergibt sich also die Neigung von 3·29 mV = 87 mV. und aus dem Verbrauch des einen Wasserstoffions in alkalischer Lösung die Neigung von nur 29 mV./pH-Einheit. Die Übergänge der verschiedenen Neigungen erfolgen nun nicht spontan bei einem bestimmten pH, sondern allmählich in Form einer mehr oder weniger schwachen Rundung. Die Mitte des Überganges haben wir dort zu suchen, wo in der für die Reaktion aufgestellten Massenwirkungsgleichung

$$\left[SX_n\right]\left[X\right] = K\left[SX_{n+1}\right]$$

$SX_n = SX_{n+1}$ ist. In dieser Gleichung bedeuten:

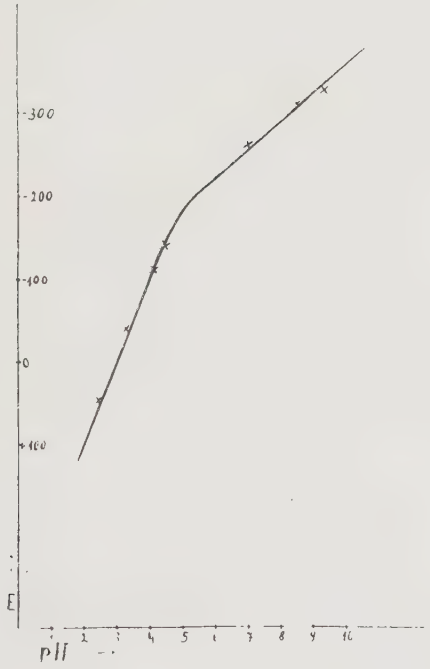
S Grundkörper des Farbstoffs,
X Wasserstoffionen.

Beim Leuko-Methylenblau liegen die für die Anlagerung der beiden Wasserstoffionen gültigen Konstantenwerte so nahe beieinander, daß diese zusammen eine einzige Änderung der Kurvenneigung von 2·29 mV. bewirken. Daß

diese für verschiedene Farbstoffredoxpotentiale von CLARK gefundenen Verhältnisse auch für die polarographischen Messungen gültig sind, zeigten unsere Messungen am Methylenblau. In Abb.16 ist die Kurve von CLARK eingezeichnet und auf dieser durch x unsere Meßresultate aufgetragen. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Abb.16

Reduktionspotentiale des Methylenblau in Abhängigkeit von pH.



Das Redoxsystem Fumar / Bernsteinsäure.

Das System Fumar-/ Bernsteinsäure stellt ein sogenanntes irreversibles Redoxsystem dar. Es ist zwar möglich, polarographisch Fumarsäure zu Bernsteinsäure zu reduzieren, es ist jedoch unmöglich, Bernsteinsäure zu Fumarsäure zu oxydieren. Mißt man mit ruhenden Elektroden ein Gemisch von Fumarsäure mit Bernsteinsäure, so ist es nicht möglich, zu reproduzierbaren Potentialen zu gelangen. Erst durch Zugabe eines Katalysators „Dehydrogenase", ist es gelungen, wie H. BORSOOK und F. SCHOTT feststellten, dieses System reversibel zu machen. Dieses mit Dehydrogenase behandelte Gemisch zeigt ein reproduzierbares echtes Redoxpotential bei -0,259 V. bei pH = 7 gegen die n-Kalomelelektrode. In der Abb. 17 sind diese reversiblen Redoxnormalpotentiale in Abhängigkeit von pH eingetragen.

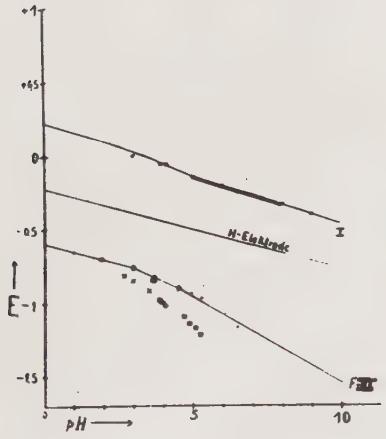
Das nichtreversible System hat nach Untersuchungen von E. VOPICKA [1] wesentlich negativere polarographische Reduktionspotentiale. VOPICKA hat versucht, die Abhängigkeit der Halbwellenpotentiale vom pH-Wert durch eine Formel wiederzugeben, indem er eine, gegenüber der reversiblen Kurve konstante Verschiebung zu negativeren Potentialen hin annimmt. Die starke Abweichung der experimentellen Werte von den berechneten veranlaßte P. HERASYMENKO[2], unter Berücksichtigung der Dissoziationskonstanten der Fumar-Säure folgende Formel aufzustellen:

$E^1/2 = 2RT/F \lg H^+ - RT/2F \lg(H^{+2} + K_1H^+ + K_1K_2 + k)$ wo K_1 und K_2 die Dissoziationskonstanten der Säure sind. k ist eine Konstante, die das Normalpotential und die konstante Verschiebung der Potentiale infolge der Irreversibilität enthalten soll. Aber auch mit dieser Formel wird keine Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten erzielt. Abb. 17 zeigt die vom HERASYMENKO berechnete Kurve. Die Quadrate bezeichnen die experimentellen Werte VOPICKAs, die Kreuze die von uns zur Ergänzung gemessenen Werte. Wie die Abbildung

1) E. Vopicka, Coll. Czech, 1936
2) P. Herasymenko, Coll. Czech, 1937.

zeigt, liegen unsere Werte durchaus in der von VOPICKA gefundenen Reihe, mit Ausnahme des Punktes für pH=3,38, wo der VOPICKAs aus der Reihe herausfällt, nach unsern Messungen jedoch in der Reihe liegt. Der Grund für die Abweichung der Werte von der berechneten Kurve liegt wahrscheinlich daran, daß die Irreversibilität des Systems in alkalischem Gebiet größer wird. Eine quantitative Erfassung dieser Abweichungen ist noch nicht gelungen.

Abb.17



I. : Kurve der Redoxpotentiale des nach Borsook u.Schott reversiblen Systems. Das stark gezeichnete Stück der Kurve ist experimentell gemessen.

II. : Kurve nach der Formel Herasymenkos des irreversiblen Systems.

Zusammenfassung.

Die von HEYROVSKY theoretisch abgeleitete Möglichkeit auf polarographischem Wege Redoxpotentiale zu messen, wurde experimentell untersucht. Es stellte sich heraus, daß anorganische und organische Redoxsysteme sehr gut polarographisch gemessen werden können, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1) Das System muß reversibel sein;

2) die Reaktionsgeschwindigkeit muß so groß sein, daß während der Lebensdauer eines Tropfens die Reaktion ablaufen kann;

3) die Moleküle dürfen eine bestimmte Größe nicht überschreiten, da sonst, wie z.B. beim Hämoglobin, die Diffusionsgeschwindigkeit zu klein wird.

Die pH-Abhängigkeit der Redoxpotentiale organischer Substanzen wurde polarographisch untersucht. Dabei wurde volle Übereinstimmung mit Messungen anderer Autoren an ruhenden Elektroden gefunden.

Die schon öfter durchgeführte Messung der Normalpotentiale wurde nochmals untersucht, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, daß das Metall mit dem Anion des Zusatzelektrolyten keine Komplexe bilden konnte. Dabei wurde eine Theorie über den Zusammenhang der Normalpotentiale mit dem Halbwellenpotentialen aufgestellt und experimentell bewiesen. Die im Zusammenhang mit dieser Theorie aufgestellten Formeln ergaben eine bequeme Methode, Komplexverbindungen in Lösungen auf Zusammensetzung und Komplexitätskonstanten zu untersuchen. Allerdings stellte sich heraus, daß diese Anwendung der polarographischen Methode nicht immer möglich ist, da leicht Störungen eintreten, die nicht immer beseitigt oder befriedigend erklärt werden können.

L e b e n s l a u f .

Am 26.November 1913 wurde ich als Sohn des Stadtinspektors Wilhelm von Freyhold und seiner Ehefrau Pauline geb. Allmendinger in Düsseldorf geboren. Ich bin evangelischer Konfession und arischer Abstammung.

Von 1920 - 1923 besuchte ich eine Privat-Vorschule in Düsseldorf-Oberkassel, anschließend das Commenius-Gymnasium bis 1927, darauf das Hindenburggymnasium zu Düsseldorf , wo ich Ostern 1933 die Reifeprüfung bestand. Im S.S.1933 begann ich das Studium der Chemie in Köln, das ich von S.S.1934 ab an der Universität zu Bonn fortsetzte. Dort bestand ich im Februar 1936 das erste, im Februar 1938 das zweite Verbandsexamen. Anschließend begann ich die vorliegende Arbeit , deren experimenteller Teil im April 1939 beendet wurde.

Tag der mündlichen Prüfung : 28. Juni 1939.